

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redaktion:

F. EMICH, Graz / A. FRIEDRICH, Wien / J. GANGL, Wien / J. KISSER, Wien / H. LIEB, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / H. MOLISCH †, Wien / F. PREGEL †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, W. F. EHRET, English Editors

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Alber-Philadelphia, Y. Asahina-Tokio, S. Augusti-Napoli, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, Ch. Clerman-Genève, A. Dadiou-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, H. Fritz-Wien, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, Gh. Ghimicescu-Oradea, J. Gickhorn-Prag, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteldt-Wien, M. Haltinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, A. Kiss-Szeged, G. Klein-Heidelberg, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kolfer-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, A. Lacourt-Bruxelles, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Matthews-London, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Paull-Wien, F. Pavelka-Wien, E. Philipp-Innsbruck, P. Pratesi-Bologna, D. Prlanischnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, E. Reiche-Leoben, F. Reuter-Wien, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Giessen, H. Schmauß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, G. Semerano-Padova, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Sary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, C. Tiedcke-New York, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, L. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnický-Wien, R. Zeynek-Prag.



Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfang. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG

Printed in Germany

1938

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25

Postspark.-Konto 48.473

**Alle Apparate für die
quantitative organische Mikroanalyse**

nach F. Pregl

**Alle mikrochemischen
Apparate und Behelfe**

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

**Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate**

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei,
Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

SEMIQUANTITATIVE TÜPFELPROBEN DURCH BEGRENZUNG DER REAKTIONSFLÄCHE.

Von

Herman Yagoda.

540 West 123rd Str., New York City, U. S. A.

(Eingelangt am 3. Jänner 1938.)

Die Schätzung der Menge der gesuchten Substanz wird in Tüpfelproben durch die Begrenzung der ebenen Reaktionsfläche möglich gemacht. Um die Ausbreitung des Probetropfens in einer bestimmten Weise zu beschränken, wird die Reaktionsfläche mit Hilfe eines Materials abgegrenzt, das von der Probeflösung nicht benetzt wird. Papier und andere absorbierende Reaktionsmedia werden mit dem wasserabstoßenden Material imprägniert; im Falle von Tüpfelreaktionen, die auf undurchlässigen Unterlagen (Glas) ausgeführt werden, wird die abstoßende Barriere einfach auf die Unterlage aufgesetzt. Die meisten Reaktionen der Tüpfelanalyse¹, die auf die Bildung gefärbter Niederschläge aufgebaut sind, eignen sich für die hier vorgeschlagene halbquantitative Behandlung, die sich dadurch von den klassischen Tüpfelproben unterscheidet, daß eine gleichmäßige Ablagerung der gefärbten Endprodukte in einer Fläche von bestimmten Ausmaßen angestrebt wird. Die Genauigkeit der Mengenschätzung wird durch die Entfernung der Begleitstoffe aus dem Reaktionsfeld verbessert. Hierzu dient ein der Filtration ähnliches Verfahren, bei dem die Waschflüssigkeiten wie bei qualitativen Tüpfelproben von Filtrierpapier aufgesaugt werden. Zur Konservierung der Proben und zur Herstellung günstigster Bedingungen für den Vergleich der Färbungen wird die Reaktionsfläche im Falle der Verwendung von Tüpfel-

¹ Man sehe z. B. F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Leipzig 1935).

papieren schließlich durch geeignete Imprägnierung transparent gemacht. Die Einzelheiten des geschilderten Verfahrens werden in den folgenden Abschnitten genau beschrieben.

Herstellung der Tüpfelpapiere.

Es ist eine selbstverständliche Voraussetzung, daß die für die Abgrenzung des Reaktionsfeldes benutzten Imprägnierungsmittel nicht mit den in der Probe benutzten Reagenzien reagieren dürfen. Paraffin, Wachse, Zelluloseester, sowie natürliche und synthetische Harze (Bakelite) erfüllen diese Bedingung. Die Herstellung von Paraffinringen in Filtrierpapier² sei nochmals kurz beschrieben.

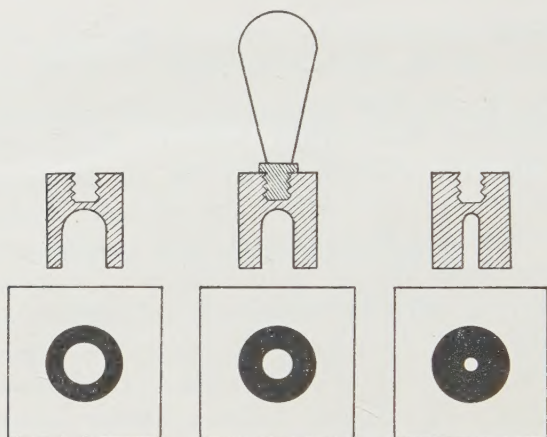


Abb. 1. Herstellung der Tüpfelfelder; Metallstempel, darunter die auf dem Papier gebildeten Ringzonen der Paraffinimprägnierung.

Sehr dünnes Seidenpapier wird in geschmolzenes Paraffin von ungefähr 100° C getaucht. Das überschüssige Paraffin läßt man nach dem Herausziehen des Papiers aus dem Bade ablaufen. Das auf Zimmertemperatur abgekühlte paraffinierte Papier wird auf das zu imprägnierende Filtrierpapier gelegt. Einer der aus Messing angefertigten Stempel (Abb. 1) wird auf ungefähr 90° C angewärmt und dann für einen Moment kräftig auf das paraffinierte Seidenpapier aufgesetzt, wobei das mit dem heißen Metallinstru-

² H. YAGODA, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 79 (1937).

ment in nahe Berührung kommende Paraffin schmilzt und von dem unterhalb liegenden Filtrierpapier absorbiert wird.

Es hat sich vorteilhaft erwiesen, quadratische Filtrierpapierstücke von 4 cm Kante zu benutzen. Die Fläche des von der Paraffinimprägnierung begrenzten Reaktionsfeldes ist durch die Wahl des Stempels bedingt. Im allgemeinen ist ein Reaktionsfeld von 100 mm² Fläche zu empfehlen. Für die Schätzung sehr kleiner Substanzmengen empfehlen sich Tüpfelflächen von 50 und von 10 mm². Die Durchmesser der Reaktionsfelder von den angegebenen Ausmaßen errechnen sich zu 11,28, 7,98 und 3,57 mm. Der Außendurchmesser der kreisringförmigen Imprägnierungszonen und mit-hin der Stempel wurde in allen Fällen mit 20 mm festgelegt. In der beschriebenen Weise vorbereitete Papiere können von der Firma Schleicher & Schüll bezogen werden.

Ausführung der Tüpfelproben.

Es wurde im allgemeinen vorteilhaft gefunden, die Tüpfelpapiere erst vor Ausführung der Probe mit den Reagenzien zu beladen. Längere Aufbewahrung der fertigen Reagenzpapiere ist für die Ausführung quantitativer Schätzungen nicht ratsam, da in vielen Fällen die ursprüngliche gleichmäßige und feine Verteilung der Reagenzien im Laufe der Zeit durch Rekristallisationserscheinungen verloren geht.

Für die Beladung mit dem Reagens und die Ausführung der Probe wird das mit dem Paraffinring imprägnierte Filtrierpapier *a* auf den Trichter *c*, der in Abb. 2 gezeigten Vorrichtung gelegt und die erforderliche Dichtung durch Auflegen des Metallringes *b* hergestellt. Die Reagenslösung wird in einzelnen Tropfen auf die Reaktionsfläche aufgebracht, jeder Tropfen verdunsten gelassen und dies fortgesetzt, bis die gewünschte Konzentration des Reagens in der Tüpfelfläche erreicht ist. Dann wird ein gemessenes Volumen der Probelösung auf das derart vorbereitete Papier aufgesetzt. Sobald die Fällung beendet ist, wird bei *d* (Abb. 2) mit dem Munde leicht angesaugt, bis die gesamte Flüssigkeit als Tropfen an der Unterseite des Papiers angesammelt ist. Der hängende Tropfen wird mit einem Streifen Filtrierpapier oder mit einer Kapillare entfernt und der Rest der Flüssigkeit durch Auflegen

des Tüpfelpapieres auf trockenes Filtrierpapier entfernt. Schließlich wird das Papier, auf dem die Tüpfelprobe ausgeführt wurde, in einem Luftbade bei 60 bis 90° C getrocknet. Falls Erwärmen nicht gestattet ist, wird das in dem Papier zurückgebliebene Wasser durch Waschen mit Alkohol entfernt und der Alkohol bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Die verschiedenen Stufen der Ausführung der Probe sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

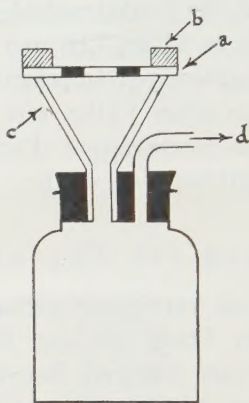


Abb. 2. Apparat für die Ausführung quantitativer Tüpfelproben: a) Papier. b) Metallring zum Niederhalten des Papieres. c) Glastrichter. d) Ansaugen mit dem Munde.

Die Reagenzien.

Für die hier besprochene Arbeitsweise sind jene Reagenzien am besten geeignet, die auf Grund der Bildung intensiv gefärbter Niederschläge spezifische Nachweise gestatten. Gleichzeitig sollte das Reagens selbst farblos, leichtlöslich in Alkohol und schwerlöslich in Wasser sein. Ein derartiges Löslichkeitsverhalten des Reagens begünstigt beim Arbeiten auf Papier eine gleichmäßige Verteilung des Reaktionsproduktes über die Tüpfelfläche.

Das Reagens muß immer in großem Überschusse angewendet werden. Eine Tüpfelfläche von 100 mm² Ausmaß soll 1 mg Reagens für je 20 γ zu fällendes Metall enthalten. Die Menge des zugesetzten Reagens ergibt sich einfach aus dem Volumen und der Konzentration der verwendeten Reagenslösung. Methylalkohol hat

als Lösungsmittel für die Reagenzien zwei Vorteile gegenüber dem Äthylalkohol. Die Löslichkeit der Reagenzien ist in Methylalkohol meistens größer und man benötigt eine kleinere Anzahl von Tropfen der gesättigten Reagenslösung, um eine bestimmte Menge Reagens in die Reaktionsfläche einzuführen. Außerdem verdunsten die Tropfen der methylalkoholischen Reagenslösung wegen der größeren Flüchtigkeit dieses Lösungsmittels schneller. Beide Faktoren sind geeignet, die zur Vorbereitung der Reaktionsfläche benötigte Zeit zu kürzen.

Es hat sich am besten erwiesen, die Reagenslösungen nur in kleinen Mengen herzustellen. Die Lösungen werden in kleinen Tropfflaschen aus braunem Glase (15 ccm Inhalt) zum Gebrauch bereit gehalten. Das Volumen der Tropfen braucht für jede Lösung

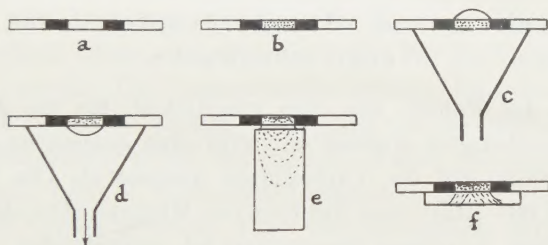


Abb. 3. Stufen in der Ausführung einer Probe, die ein gefärbtes, unlösliches Endprodukt ergibt: a) Papier mit Wasser abstoßender Schranke. b) Papier nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung des Reagens. c) Richtige Lage eines 0,10 ccm Probetropfens. d) Hängender Tropfen nach dem Ansaugen. e) Beseitigung des hängenden Tropfens. f) Beseitigung der überschüssigen Flüssigkeit.

nur einmal bestimmt zu werden und man ist dann in der Lage, die Zahl der Tropfen anzugeben, die 1 mg des festen Reagens auf die Tüpfelfläche bringen.

Vergleichslösungen.

Die Vergleichslösungen sollen 1 mg des Metalles per Kubikzentimeter Lösung enthalten. Sie werden in Tropfflaschen von 50 ccm Inhalt aufbewahrt. Salze, die zur Herstellung der Vergleichslösungen verwendet werden sollen, müssen beständig sein

und eine bekannte Zusammensetzung haben. Diese Forderungen werden u. a. von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erfüllt. Im Falle des Arseniks löst man 140 mg As_2O_3 in 250 mg festem KOH und ein paar Tropfen Wasser und verdünnt mit Wasser zu einem Liter. Silber und Eisen werden als Metallpulver oder als Draht abgewogen, in Säure gelöst, die Lösung zur Entfernung des Säureüberschusses abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zu einem bestimmten Volumen verdünnt.

Beliebige Verdünnungen dieser Vergleichslösungen können mit Hilfe eines Meßzylinders hergestellt werden, der bei 10 ccm Gehalt in Zehntelkubikzentimeter geteilt sein soll.

Herstellung von Standardtüpfelproben für Vergleichszwecke.

Nachdem das Papier, wie oben geschildert, für die Ausführung der Probe vorbereitet worden ist, wird eine gemessene Menge der Vergleichslösung auf die Tüpfelfläche aufgesetzt. Die Vergleichslösung wird mit Hilfe einer kalibrierten Mikropipette, deren Spitze zu einer feinen Kapillare ausgezogen ist, aufgetragen. Das Volumen der Vergleichslösung muß auf die Größe der Tüpfelfläche abgestimmt sein. Tropfen von 0,1 ccm, 0,05 ccm und 0,01 ccm entsprechen Reaktionsräumen von 100, 50 und 10 mm² Fläche. Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die verwendete Pipette nicht geeicht zu werden braucht, solange man dieselbe Pipette zum Abmessen der Proben und der Vergleichslösungen verwendet.

Die Tüpfelprobe wird, wie oben beschrieben, zu Ende geführt. Wenn das Papier trocken ist, wird es so zugeschnitten, daß sich die Tüpfelprobe im Zentrum eines Rechteckes von 25 × 35 mm Kante befindet. Dieser Papierstreifen wird dann für 5 Minuten in ein Bad, bestehend aus einer 10%igen Lösung von hartem Paraffin in Tetrachlorkohlenstoff, eingelegt. Nach dem Herausnehmen und Verdunsten des Lösungsmittels ist das ganze Papier mit einem dünnen Paraffinhäutchen überzogen, das die Probe gegen die Atmosphäre abschließt. Derart hergestellte Vergleichsproben kön-

nen lange Zeit aufbewahrt werden, ohne Veränderungen zu erleiden. In jenen Fällen, wo der im Papier erzeugte Niederschlag in Tetrachlorkohlenstoff löslich ist, imprägniert man das Papier durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin.

Vergleichsproben mit verschiedenen Mengen des gesuchten Stoffes werden durch geeignete Verdünnung der Vergleichslösung erhalten, da das Volumen der reagierenden Lösung durch die Fläche des Reaktionsfeldes bestimmt ist. Serien von Vergleichsproben werden nach fallender Menge des gesuchten Stoffes angeordnet und vorteilhaft nach der Art von Diapositiven zwischen dünnen Glasplatten montiert (Tafel V). Auch dünne Platten von Zelluloseacetat haben sich für diesen Zweck geeignet erwiesen. Wenn außer Gebrauch, empfiehlt es sich, diese Vergleichsserien durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Licht zu schützen.

Proben mit Lösungen unbekannter Konzentration werden in genau derselben Weise ausgeführt, wie dies für die Vergleichsproben geschildert wurde. Die Papierstreifen werden ebenfalls paraffiniert und die Unbekannten werden schließlich im durchfallenden Lichte mit den Vergleichsproben verglichen. Falls störende Stoffe abwesend sind, können Konzentrationsunterschiede von 10% und weniger mit unbewaffnetem Auge wahrgenommen werden.

Beschreibung der Reaktionen.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen für einige der häufiger vorkommenden Elemente benötigen für die Schätzung der Menge nach dem beschriebenen Verfahren keinerlei vorbereitende Trennungen, falls die zu bestimmende Substanz der Hauptbestandteil der Probe ist. Ist das zu bestimmende Metall aber nur in kleinen Mengen in einem komplexen Gemisch anwesend, so ist es im allgemeinen notwendig, vorbereitende Trennungen auszuführen. Hierzu können die klassischen Trennungsvorgänge herangezogen werden und die Verwendung mikrochemischer Arbeitsmethoden wird sich empfehlen, wenn von kleinen Materialmengen ausgegangen werden muß.

Da die meisten der unten besprochenen Proben bereits bekannt sind, werden in diesem Artikel nur jene Einzelheiten hervorgehoben, die für die quantitative Ausführung der Tüpfelproben von Belang

sind. Es versteht sich, daß in allen Fällen die für die Tüpfelprobe zu verwendende Lösung durch Neutralisation oder Zufügung von Pufferlösungen auf jene Wasserstoffionenkonzentration gebracht werden muß, die für die quantitative Ausfällung der Bestimmungsform erforderlich ist.

Es sei hinzugefügt, daß im allgemeinen die Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der Probelösung 250 γ pro ccm nicht überschreiten soll. Mit höheren Konzentrationen ist es schwierig, die Farbtiefe des Reaktionsfeldes mit Licht von mäßiger Stärke genügend genau zu schätzen. Mit Konzentrationen unterhalb 10 γ pro ccm ist es vorteilhaft, die Proben auf sehr kleinen Tüpfelflächen auszuführen. Experimente, betreffend die vollständige Analyse kleiner Proben von ungefähr 1 mg Gewicht und die Bestimmung von Spuren in Proben von Makrodimensionen, sind im Gange.

Aluminium. Die Probe wird auf aschefreiem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll 598 G oder 211) ausgeführt. Das Reagens wird durch Auflösen von 0,1 g Alizarin in 50 ccm Äthylalkohol, Zusatz von 10%igem Ammoniak und Verdünnung mit Wasser auf 100 ccm hergestellt. Ein Tropfen (0,05 ccm) des Reagens wird auf eine Reaktionsfläche von 100 mm² gebracht und dort sogleich mit 0,1 ccm der Probelösung versetzt. Eine gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes wird am besten erhalten, indem man durch die Pipette einen Luftstrom auf die Oberfläche des Tropfens bläst. Die Mischung wird durch Zugabe eines Tropfens einer halbprozentigen Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht. Man wartet ein bis zwei Minuten, saugt hierauf die Flüssigkeit durch das Filtrierpapier und entfernt sie wie beschrieben. Ein Blindversuch wird in derselben Weise durchgeführt. Schließlich läßt man die Probe und die Blindprobe gleichzeitig an der Luft trocknen, bis die anfängliche rotviolette Färbung des Blindversuches in das Blaußgelb des freien Alizarins umschlägt. Nun wird die Probe mit Paraffin imprägniert und ist dann für den Vergleich bereit.

Arsenik. Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen dieses Elementes kann ausgeführt werden, indem man Arsenwasserstoff entwickelt und das Gas mit einer bestimmten Menge Quecksilberbromid reagieren läßt, die auf einer Einheitsfläche von bestimmten

Ausmaßen dargeboten wird. Man geht derart vor, daß man die von organischem Material befreite Probe in die Wasserstoffentwicklungsflasche der Abb. 4 einführt und so viel Salzsäure zufügt, daß das ungebundene HCl der Mischung einem Volumen von 5 cem von konzentrierter (12 molar) Salzsäure entspricht. Dann werden 1 cem 75% KI-Lösung und 0.2 cem einer 40%igen Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 12 molarer Salzsäure zugesetzt und das Gemisch mit Wasser auf 25 cem verdünnt. Hierauf läßt man wenigstens

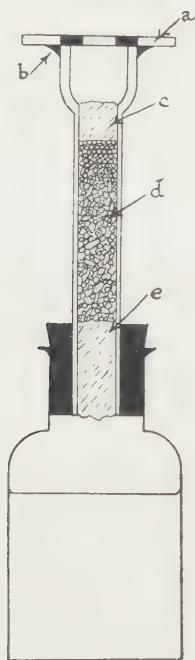


Abb. 4. Bestimmung von Arsen: a) Mit Quecksilberbromid behandeltes Papier. b) Paraffin. c) Watte. d) Asbest und Bleiacetat. e) Baumwolle zum Auffangen von Spritzwasser wird nach Bedarf erneut.

15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, um sicher zu sein, daß die Reduktion zu dreiwertigem Arsenik vollständig ist. Die Wartezeit wird dazu benützt, ein dichtes Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll Nr. 211) mit Hilfe von geschmolzenem Paraffin hermetisch auf die Öffnung des in Abb. 4 gezeigten Absorptionsrohres aufzusiegeln. Das Reaktionsfeld des Tüpfelpapieres wird durch das

Aufbringen und Verdunsten einer 20%igen Lösung von Quecksilberbromid in Methylalkohol präpariert, wofür ungefähr 0,01 ccm der Lösung für eine Fläche von 50 mm² benutzt wird. Falls die Reaktionsfläche 100 mm² beträgt, wendet man 0,02 ccm der Mercurisalzlösung an. Der Alkohol muß vollständig verdunstet und die Tüpfelfläche trocken sein, bevor man an die Ausführung der Bestimmung schreitet. Hierzu wird 1 g granuliertes arsenikfreies Zink von ungefähr 0,6 mm Korndurchmesser (30 mesh) in die Entwicklungsflasche eingetragen, das Absorptionsrohr dicht aufgesetzt und die Reaktion zur vollständigen Lösung des Zinks ablaufen gelassen. Dann wird das Tüpfelpapier vom Absorptionsrohr abgenommen, zur Entfernung des anhaftenden Paraffins in Tetrachlorkohlenstoff getaucht, hierauf mit 10%iger Paraffinlösung getränkt und schließlich trocknen gelassen.

Für jede Serie von Bestimmungen soll eine Blindprobe mit allen Reagenzien ausgeführt werden und außerdem soll eine Kontrollprobe mit einer bekannten Menge Arsenik angestellt werden. Unter Benutzung eines Reaktionsfeldes von 50 mm² läßt sich eine von 0,1 γ As₂O₃ herrührende Färbung vom Farbton des Blindversuches unterscheiden. Mit Hilfe von Vergleichsproben ist es möglich, den Arsenikgehalt von pflanzlichen und tierischen Materialien, die weniger als einen Teil des Elementes pro Million Teile enthalten, unter Benutzung von Proben von 1 g Gewicht zu bestimmen. Da das Arsen nahezu quantitativ zur Reaktion gebracht wird und die Menge des Reagens konstant ist, können die erhaltenen Färbungen verläßlich reproduziert und die Arsenbestimmungen mit einer relativen Genauigkeit von 5% ausgeführt werden. Größere Mengen Arsenik (30 bis 250 γ As₂O₃) können unter Benutzung eines Tüpfelfeldes von 100 mm² in gleicher Weise bestimmt werden.

Wismut. Das Reagens besteht aus einer gesättigten Lösung von Cinchonin in Methylalkohol, der 2% Kaliumjodid enthält. Eine kleine Menge des Reagens wird hergestellt, indem man ein Gemisch von 500 mg KI, 300 mg Cinchonin und 25 ccm Methylalkohol erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Hierauf läßt man über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tag von den abgeschiedenen Kristallen ab. Zwei Tropfen dieser Lösung genügen für die Präparierung eines Tüpfelfeldes von 100 mm² Fläche. Die durch Wismut hervorgerufene orangerote Färbung er-

scheint nur in saurer Lösung. Die Tüpfelfläche wird deshalb nach Entfernung des Probetropfens mit einem Tropfen 1% iger Salpetersäure behandelt.

Kobalt. Die Tüpfelfläche wird mit einem Tropfen einer 5% igen Lösung von Benzimidazol in Methylalkohol präpariert. Die für Kobalt charakteristische purpurfarbige Fällung wird durch Zusatz von 0.5% iger Ammoniaklösung zum Probetropfen erzeugt. Ammoniak wird bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, die mit Hilfe eines in den Tropfen eingelegten Fadens von roter Lakmusseide erkannt wird.

Kupfer. Unter Benutzung 5% iger methylalkoholischer Lösung von Benzoinoxim als Reagens wird in gleicher Weise vorgegangen, wie unter Kobalt beschrieben. Der grüne Niederschlag wird meist in flockiger Form erhalten und kann dadurch gleichmäßig über die Reaktionsfläche verteilt werden, daß man mit Hilfe der Pipette einen Luftstrom gelinde auf das Reaktionsgemisch bläst.

Auch Zinkdiäthyl-dithiocarbamat und Zinkxanthogenat³ eignen sich für die hier besprochene Arbeitsweise. Der Verfasser hat gefunden, daß diese Zinksalze in Chloroform beträchtlich löslich sind. Die gesättigten Lösungen enthalten 15% des Diäthyl-dithiocarbamates bzw. 1% des Xanthogenates. Im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen der entsprechenden Natriumverbindungen sind die Chloroformlösungen der Zinksalze beständig und können ohne irgend welche Zersetzung mehrere Wochen lang aufbewahrt werden.

Eisen. Die Tüpfelproben werden entweder auf Papier oder auf einer Glasplatte ausgeführt.

Auf Papier: In Ferrisalzlösungen, die 10 bis 250 γ Eisen pro Kubikzentimeter enthalten, kann das Eisen als Berlinerblau bestimmt werden. Ein 100 mm² Tüpfelfeld auf aschefreiem Papier (Schleicher & Schüll Nr. 598 G) wird mit 0,05 ccm einer frisch hergestellten 0.2% igen Lösung von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ befeuchtet. Ohne das Papier zu trocknen, werden 0,10 ccm der Probelösung sogleich auf die mit dem Reagens befeuchtete Reaktionsfläche aufgebracht und durch Zusatz eines Tröpfchens 0,5% iger HCl schwach angesäuert. Da das gebildete Berlinerblau wesentlich kolloidal in

³ B. L. CLARKE and H. W. HERMANČE, Ind. Eng. Chem., An. Ed. 9, 292 (1937).

Lösung verbleibt, kann Absaugen nicht zur Entfernung der Hauptmenge des Wassers benutzt werden. Das ganze Reaktionsgemisch wird auf der Tüpfelfläche eingedunstet, eine Operation, die durch Benutzung eines Luftbades von 50 bis 60° C beschleunigt werden kann, wenn man nicht vorzieht, die Verdunstung langsam bei Zimmertemperatur vor sich gehen zu lassen. Kleinere Mengen Eisen (0,5 bis 10 γ /ccm) können auf dieselbe Weise unter Benutzung einer 0,1% igen Lösung von Ferrozyanid und einer Tüpfelfläche von 50 mm² bestimmt werden. Die Verwendung der schwächeren Reagenslösung empfiehlt sich wegen der Gefahr, daß andernfalls der Farbton des Berlinerblaus durch die gelbe Farbe des überschüssigen Ferrozyanids maskiert werden könnte.

Die für Berlinerblau beschriebene Arbeitsweise eignet sich auch für die Bestimmung des Ferroeisens mittels α, α' -Dipyridyl. Das Reagens kommt als 2% ige methyl- oder äthylalkoholische Lösung zur Verwendung. Da das rote Endprodukt der Reaktion in Wasser löslich ist, müssen auch hier die Tüpfelproben vor dem Paraffinieren durch Verdunstung getrocknet werden.

Auf Glas: Glasplatten werden unter Benutzung der eingangs beschriebenen Arbeitsweise und der in Abb. 1 gezeigten Instrumente mit Paraffinringen versehen. Das Tüpfelfeld muß so groß gewählt werden, daß nach dem Zusammenbringen von Probe- und Reagenslösungen das Volumen des Reaktionsgemisches ausreicht, um die Tüpfelfläche vollständig in Form eines halbkugelförmigen Tropfens zu bedecken. Tüpfelfelder von 50 mm² Fläche eignen sich für Gesamtvolumina von 0,2 ccm, wie sie bei der oben geschilderten Ausführung der Proben erhalten werden.

Die Wahl unangreifbarer Materialien (Glas, Porzellan, Asbest) als Träger für Tüpfelproben gestattet die Verwendung starker Säuren und Basen, die Zellulosepapiere zerstören würden. Von der Verwendung poröser Unterlagen kann in jenen Proben, die zu einem löslichen Endprodukt führen, aus naheliegenden Gründen abgesehen werden. Mit Paraffinringen versehene Glasplatten können im allgemeinen wie Porzellantüpfelplatten verwendet werden, doch bieten die ersteren den Vorteil, daß die genaue Einhaltung der Größe der Tüpfelfläche eine bessere Schätzung der Mengen gestattet.

Nickel. Eine 2% ige methylalkoholische Lösung von Dimethylglyoxim dient als Reagens. Die Arbeitsweise ist bereits unter Kobalt und Kupfer beschrieben worden.

Silber. Tüpfeln mit einer 0,1% igen K_2CrO_4 -Lösung empfiehlt sich in jenen Fällen, in denen die Silberkonzentration der Probelösung 60 γ ccm übersteigt. Die Reaktionsfläche wird entsprechend der Menge des vorhandenen Silbers mit einem oder mehreren Tropfen der wässrigen Chromatlösung benetzt; 0,05 ccm 0.1% K_2CrO_4 ist 50 γ Silber ungefähr äquivalent. Die Probelösung wird auf die nasse mit dem Reagens befeuchtete Tüpfelfläche gebracht und die Mischung mit einem Tröpfchen 0,5% iger Essigsäure neutralisiert, bzw. schwach angesäuert, worauf das Papier sogleich in einem Trockenschrank bei 60 bis 70° C getrocknet wird. Während der Verdunstung sammelt sich der größte Teil des überschüssigen K_2CrO_4 nahe der Peripherie der Tüpfelfläche an und erleichtert dadurch den Vergleich der durch das Silberchromat hervorgerufenen Rotfärbung.

Für die Schätzung kleiner Silbermengen (20 γ Ag pro ccm Probelösung und weniger) verwendet man als Reagens eine gesättigte Lösung von p-Dimethyl-aminobenzylidenrhodanin in Äthylalkohol oder Azeton. Die Probe wird auf die Tüpfelfläche gebracht und daselbst mit einem Tropfen der Reagenslösung und einem Tropfen 1% iger HNO_3 gemischt. Nachdem sich der rote Niederschlag gebildet hat, wird die überschüssige Flüssigkeit durch Absaugen entfernt, das Papier getrocknet und wie üblich weiter behandelt. Die Verwendung dieses Reagens ist wegen seiner geringen Löslichkeit auf die Schätzung sehr kleiner Silbermengen beschränkt. Ein Tropfen der Reagenslösung reicht nur zur Fällung von höchstens 2 γ Silber aus.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Ausführung von Tüpfelproben auf Reaktionsfeldern von einheitlicher Fläche gestattet die Anstellung kolorimetrischer Schätzungen, wenn die Probe derart vorgenommen wird, daß eine gleichmäßige Verteilung des gefärbten Reaktionsproduktes auf dem Tüpfelfeld erhalten wird. Die Festlegung der Reaktionsfelder erfolgt durch Abgrenzung mit wasserabstoßenden Materialien wie

Paraffin. Als Träger der Proben dienen teils poröse, teils undurchlässige Unterlagen. Tüpfelproben auf Papier werden schließlich durch Imprägnierung mit Paraffin gegen die zerstörenden Einflüsse der Atmosphäre geschützt. Die zu Vergleichszwecken mit bekannten Mengen des zu bestimmenden Stoffes hergestellten Normalproben werden überdies in Serien zwischen Glasplatten montiert und zum Schutze gegen Licht in schwarzes Papier eingeschlagen aufbewahrt. Der Vergleich der Färbungen erfolgt im durchfallenden Lichte und kann mit einer relativen Genauigkeit von 5 bis 10% durchgeführt werden. Das Verfahren ist im allgemeinen anwendbar für Mengen von 0,1 bis 250 γ des zu bestimmenden Ions. Hierbei kommen Tüpfelfelder von 10, 50 und 100 mm² zur Verwendung. Mit größeren Mengen des zu bestimmenden Stoffes ist es schwierig, die Farbtiefe des Tüpfelflecks mit ausreichender Genauigkeit zu schätzen.

Der Verfasser dankt Herrn Dr. LEOPOLD SCHEFLAN für seine Hilfe bei der Übersetzung dieses Artikels aus der englischen Sprache.

L'ANALISI POLAROGRAFICA DELLE MISCELE DEGLI ACIDI CIS- E TRANS-ACONITICO.

Di

Giovanni Semerano e Lionardo Sartori.

Istituto di Chimica Fisica della R. Università, Padova.

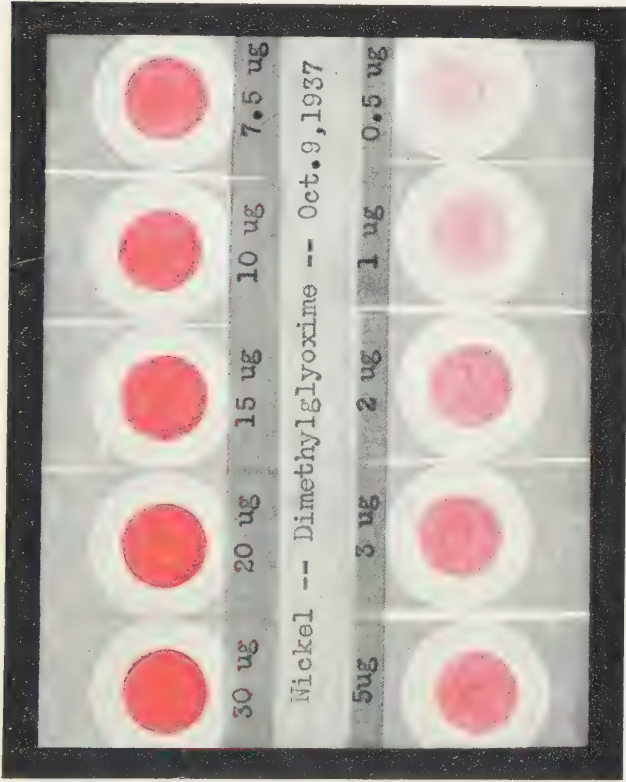
(Eingelangt am 21. Jänner 1938.)

In una nota precedente¹ si é dimostrato che il metodo polarografico, oltre al già noto riconoscimento qualitativo², permette

¹ G. SEMERANO e I. S. RAO, *Mikrochemie* **23**, 9 (1937).

² R. SCHWAER, *Chemické Listy* **26**, No. 20 (1932); *Collection trav. chim. Tchécoslovaquie* **7**, 326 (1935).

Herman Yagoda, Semiquantitative Tüpfelproben durch Begrenzung der Reaktionsfläche.



Serie von Normalfällen zwischen Glasplatten montiert.

il microdosamento degli acidi maleico e fumarico da soli e nelle loro miscele, anche quando queste contengono soltanto tracce di uno di essi.

Sull'altra coppia di acidi stereoisomeri, l'aconitico ordinario („trans“) e quello preparato nel 1928 da R. MALACHOWSKI e M. MASLOWSKI³, al quale é stata attribuita la costituzione „cis“, sono stati iniziati studi analoghi a quelli compiuti sugli acidi maleico e fumarico.

Si é presentato percio', anche in questo caso, il problema di avere a disposizione un metodo rapido ed esatto di analisi microchimica qualitativa e quantitativa.

Si é quindi ricercato se il metodo polarografico potesse essere impiegato con vantaggio per l'analisi delle miscele dei due acidi aconitici.

Parte Sperimentale.

L'esperienze sono state eseguite nelle stesse condizioni di quelle descritte nella nota precedente¹.

Ad una soluzione di trans-aconitato neutro di calcio, in cloruro di ammonio $4,8 \cdot 10^{-1}$ n., venivano aggiunte quantità man mano crescenti di una soluzione di cis-aconitato neutro di calcio nello stesso solvente.

L'acido trans impiegato era un prodotto SCHERING-KAHLBAUM, purificato ulteriormente con una serie successiva di cristallizzazioni da acido cloridrico concentrato e da acqua, l'acido cis era stato preparato seguendo il procedimento di EASTERFIELD e SELL⁴, modificato da ANSCHÜTZ e BERTRAM⁵.

Il rilevamento delle curve di polarizzazione ed il calcolo dei polarogrammi é stato eseguito nel solito modo. La temperatura di esperienza si é aggirata sui 25° C.

La seguente tabella riporta i risultati ottenuti.

³ R. MALACHOWSKI e M. MASLOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2521 (1928).

⁴ T. H. EASTERFIELD e W. J. SELL, J. Chem. Soc. London **61**, 1009 (1892).

⁵ R. ANSCHÜTZ e W. BERTRAM, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3967 (1904).

Tabella I.

Espe- rienza No.	Concentrazione (mole/litro)		Rapporto delle concen- trazioni	Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} Amp.)			
	trans- aconitato	cis- aconitato		Cis-aconitato	Trans-aconitato		Cis-aconitato
			Trans-aconitato	osser- vata	calcolata per la soluzione 10^{-4} mol.	osser- vata	calcolata per la soluzione 10^{-4} mol.
1	$6,44 \cdot 10^{-3}$	—	—	238,5	3,7	—	—
2	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,23	186,5	3,5	50,0	4,0
3	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	0,46	159,0	3,4	80,0	3,8
4	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	0,69	131,5	3,2	107,5	3,8
5	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-3}$	1,16	96,5	3,0	138,0	3,7
6	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	1,62	104,0	3,9	158,5	3,7
7	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$	2,08	86,5	3,8	174,0	3,6
8	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$	3,01	61,5	3,4	208,5	3,9
					Media 3,5		Media 3,8

Esperienze eseguite in soluzioni acide o parzialmente neutra-
lizzate hanno mostrato che, in queste condizioni, i due acidi
stereoisomeri non possono venire differenziati ⁶.

Con i sali neutri di litio in cloruro di litio n./10 si può rilevare
soltanto l'anione trans-aconitico, purché siano assenti sostanze
riducibili a potenziali prossimi a quelli di deposizione del catione
litio. Le curve di polarizzazione non mostrano però la presenza
di onde di diffusione.

Discussione dei risultati.

La costanza del rapporto tra l'intensità della corrente di dif-
fusione e la concentrazione nella soluzione dell'anione interessato
al processo di riduzione, e la sufficiente diversità dei potenziali di
riduzione relativi alle due forme permettono di concludere che il
metodo polarografico, anche in questo caso, consente il riconosci-
mento e il dosamento dei due acidi stereoisomeri nelle loro miscele.

In presenza dell'anione trans-aconitico le curve di polarizzazione
presentano massimi dell'intensità di corrente notevolmente elevati

⁶ G. SEMERANO e L. SARTORI, Gazz. chim. Ital., in corso di stampa.

che, come quelli dell'anione fumarico si riducono di altezza con la diminuzione della concentrazione del trans-aconitato.

L'intensità della corrente di diffusione dell'anione cis-aconitico é piu' elevata di quella del composto trans, a parità di concentrazione della soluzione; lo stesso era stato trovato per l'anione maleico nei confronti del fumarico.

R i a s s u n t o.

Il metodo polarografico permette la ricerca qualitativa ed il microdosamento degli acidi cis- e trans-aconitico da soli, nelle loro miscele e in presenza di sostanze indifferenti.

E' più facile identificare la forma „cis“ nella „trans“ che viceversa.

La sensibilità e l'esattezza del metodo sono analoghe a quelle dedotte per gli acidi maleico e fumarico.

Die polarographische Analyse der Gemische von cis- und trans-Akonitsäure.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der beiden stereoisomeren Säuren gelingt in Form ihrer Kalziumsalze in einer Lösung von Chlorammonium. Die Reduktionspotentiale beider Säuren liegen genügend weit auseinander, die Stärke des Diffusionsstromes ist bei beiden Säuren der Konzentration genau proportional. Bei gleicher Konzentration ist der Strom beim cis-Akonitat etwas größer als bei der trans-Verbindung. Daher ist der Nachweis der cis-Säure neben viel trans-Säure etwas leichter als der umgekehrte Nachweis.

Die Lithiumsalze eignen sich zum Nachweis der Trans-Säure neben der Cis-Säure, aber nicht umgekehrt.

A MICRO METHOD FOR THE IDENTIFICATION AND ESTIMATION OF ETHYLENE IN RIPENING FRUITS.

By

Joseph B. Niederl and Mortimer W. Brenner*.

(Contribution from the Chemical Laboratory of the Washington Square College of New York University, New York City.

(Eingelangt am 17. Dezember 1937.)

Introduction.

It is well-known that ethylene is widely used commercially as an aid to ripening fruits and vegetables. This usage follows from the work of numerous investigators, such as CHACE and CHURCH¹; CHACE and DENNY²; DAVIS and CHURCH³; DENNY⁴; FUDGE⁵; HARVEY⁶; HIBBARD⁷; KOHMAN⁸; MACK⁹; RAMSAY and MUSSO¹⁰; REGEIMBAL and HARVEY¹¹; REGEIMBAL, VACHA and HARVEY¹²; ROSA¹³; WOLFE¹⁴; and others.

* This paper is part of a thesis presented by M. W. BRENNER to the Graduate School of New York University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. This same author also desires to express his appreciation for facilities placed at his disposal by the United Fruit Company, New York, New York, U. S. A.

¹ E. M. CHACE and C. G. CHURCH, Ind. Eng. Chem., **19**, 1135 (1927).

² E. M. CHACE and F. E. DENNY, *ibid.*, **16**, 339 (1924).

³ W. B. DAVIS, and C. G. CHURCH, Journ. Agric. Res., **42**, 165 (1931).

⁴ F. E. DENNY, Bot. Gaz., **77**, 322 (1924).

⁵ R. FUDGE, New Jersey Agric. Exper. Sta. Bull., **504**, 3 (1930).

⁶ R. B. HARVEY, Minn. Hort., **53**, 41 (1925).

⁷ R. P. HIBBARD, Michigan Agric. Exp. Sta. Bull., **104**, 30 (1930).

⁸ E. F. KOHMAN, Ind. Eng. Chem., **23**, 1112 (1931).

⁹ W. B. MACK, Plant Physiol., **2**, 103 (1927).

¹⁰ A. A. RAMSAY and L. A. MUSSO, Agric. Gaz. N. S. Wales, **41**, 382 (1930).

¹¹ L. O. REGEIMBAL and R. B. HARVEY, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 1117 (1927)

¹² L. O. REGEIMBAL, A. A. VACHA and R. B. HARVEY, Plant Physiol., **2**, 357 (1927).

¹³ J. T. ROSA, Hilgardia **3**, 421 (1928).

¹⁴ H. S. WOLFE, Bot. Gaz., **92**, 337 (1931).

Unpublished work of the RESEARCH DEPARTMENT of the UNITED FRUIT COMPANY, New York, N. Y., indicated that volatile products given off by ripe bananas had much the same effect on green bananas as ethylene in small concentrations, namely, stimulation of respiratory rate and concomitant acceleration of ripening. These observations can be correlated with the investigations of ELMER^{15, 16}, HUELIN¹⁷, KIDD and WEST¹⁸ and SMITH and GANE¹⁹, indicating a marked similarity between effects produced by the volatile substances exhaled by ripe apples and those shown by low concentrations of ethylene.

CROCKER, et al.²⁰, proved that, of 38 gases tested, only ethylene, acetylene, propylene, carbon monoxide and butylene caused epinasty of tomato plants, i. e., selective stimulation of growth of the upper portion of the leaf petiole, causing the petiole to incline downward. DENNY and MILLER²¹ and DENNY²² proved that the banana and many other plant tissues emanated a gas which caused epinasty of potato plants, and concluded that the gas evolved by the plant tissue and responsible for these effects was probably ethylene.

GANE^{23, 24} reported the identification of ethylene among the gaseous substances given off by apples. The ethylene was absorbed in bromine and the ethylene dibromide converted to N-N'-diphenyl-ethylene-diamine. Later ELMER¹⁶ also presented evidence indicating the probability that ethylene was given off by ripe apples. Furthermore, DENNY²² and GANE^{23, 24} have reported wide variations in the amount of this gas emanated by different plant tissues.

¹⁵ O. H. ELMER, *Science* **75**, 193 (1932).

¹⁶ O. H. ELMER, *Journ. Agric. Res.*, **52**, 609 (1936).

¹⁷ F. E. HEULIN, Report of Food Invest. Bd. of Gr. Brit. 1932 (1933).

¹⁸ KIDD and WEST, Report of Food Invest. Bd. of Gr. Brit. 1933, 119 (1934).

¹⁹ A. J. M. SMITH and R. GANE, Report of Food Invest. Bd. of Gr. Brit., 1932, 156 (1933).

²⁰ W. CROCKER, P. W. ZIMMERMAN, and A. E. HITCHCOCK, *Contrib. Boyce Thompson Institute*, **4**, 177 (1932).

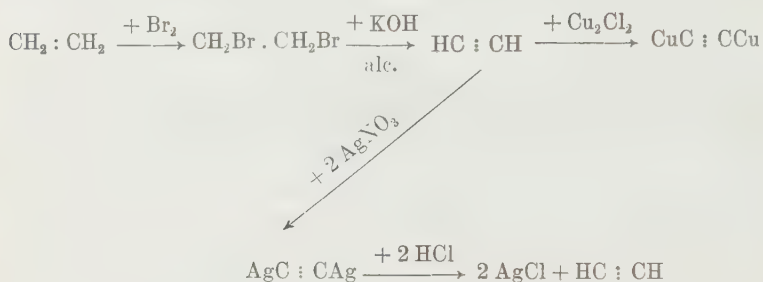
²¹ F. E. DENNY and P. MILLER, *Contrib. Boyce Thompson Institute*, **7**, 97 (1935).

²² F. E. DENNY, *ibid.*, **7**, 341 (1935).

²³ R. GANE, *Nature*, **134**, 1008 (1934).

²⁴ R. GANE, *Journ. Pom. and Hort. Sci.*, **13**, 351 (1935).

The object of the present work was to devise a method suitable for the chemical identification and estimation of the active gas, probably ethylene, given off during ripening of plant tissues in general, and bananas in particular. Since the concentration of the active gas in the atmosphere around normally ripening fruit was estimated to be of the order of one volume in 10^6 or 10^7 volumes of air, the use of micro-chemical methods appeared advisable. The method employed consists of converting the ethylene to ethylene bromide, which in turn is converted to acetylene. The acetylene was qualitatively identified as copper- and silver acetylide. The identity of the latter was confirmed by quantitative determination of its silver content as silver chloride.



Apparatus and Procedure.

Isolation and Absorption of the Ethylene:

The first step was to devise a suitable absorption method. The small amount of ethylene in large volumes of air precluded the use of any of the standard methods involving the isolation or concentration of the ethylene as a gas. Trial runs employing bromine dissolved in petroleum ether²⁵, bromine solution in carbon tetrachloride^{26, 27} bromine in potassium bromide solutions, and pure bromine^{27, 28, 29} as absorption media were made. The results indicated that pure liquid bromine is most efficient.

²⁵ PLOTNIKOW, *Ztschr. Phys. Chem.*, **53**, 605 (1905).

²⁶ S. DAVIS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2769 (1928).

²⁷ MITSUJURI, KINUMAKI and ASAOA, *Journ. Chem. Soc., Japan*, **54**, 1061 (1933).

²⁸ J. L. OBERSEIDER and J. H. BOYD, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 123 (1931).

²⁹ W. SCOTT, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 4th Ed., vol. 2 (New York 1927).

Inasmuch as the vapor pressure of bromine at room temperature is quite high, the use of customary absorption bottles leads to excessive losses of bromine. Furthermore, since the amount of ethylene bromide to be expected is extremely small, it was thought advisable to reduce the amount of bromine to a minimum. Since no standard gas washing flask entirely meets these requirements a special unit was designed. This apparatus³⁰ is shown in Figure 1 and consists of a side-arm test tube into which is fitted the delivery tube of a spiral condenser. The delivery tube of the condenser ends 2 cm. from the bottom of the test tube and is closed by a diffusing plate of sintered glass. The top of the condenser is provided with a glass stopper and outlet tube on the side. The gas enters through the side arm of the test tube. The bromine is introduced through the top of the condenser head. Only 50 ml. of bromine are required and the jacket around the spiral makes it possible to minimize the loss of bromine by circulating brine at -5° to 0° C around the spiral. The long path of travel and the intimate contact of the air with the bromine assure nearly quantitative absorption. The efficiency of absorption of known small quantities of ethylene in large volumes of air was found to be approximately 95%.



³⁰ M. W. BRENNER and G. L. POLAND, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 480 (1937).

Fig. 1. Absorption apparatus.

The absorption train (Figure 2) contained the following units in series: a gas washing bottle 1 containing liquid bromine; a freezing trap 2 immersed in a dry ice-alcohol bath; a gas washing bottle 3 containing a 30% potassium hydroxide solution; a gas washing bottle 4 containing a 5% potassium iodide solution; four 55 gallon (200 l.) drums 5 in parallel, each holding 100 pounds

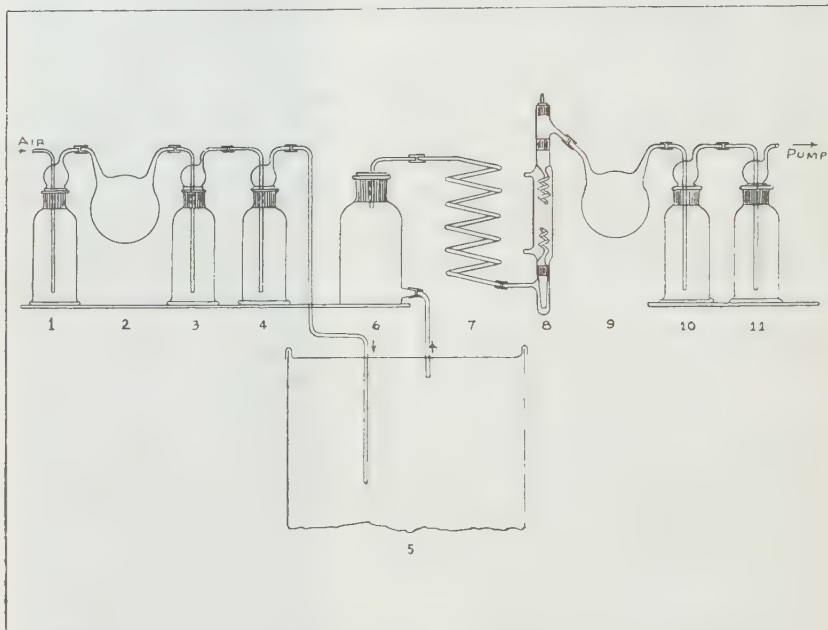


Fig. 2. Absorption train.

(45 kg.) of bananas; a large drying bottle 6 filled with calcium chloride; a copper cooling coil 7; the absorption unit 8; a freezing trap 9 immersed in a dry ice-alcohol bath; a gas washing bottle 10 containing a 30% potassium hydroxide solution; a gas washing bottle 11 containing a 5% potassium iodide solution; the latter bottle is finally connected to a suction pump. The purpose of the first four units was to insure the absence of ethylene in the air entering the drums containing the fruits.

Conversion of the Ethylene Dibromide into Acetylene and Determination of the Latter:

Conversion of ethylene dibromide to acetylene was accomplished by heating with alcoholic potassium hydroxide solution. Absorption of acetylene by various silver solutions was tested, and it was found that alcoholic solution of silver nitrate gave the best results. In agreement with WEAVER³² ammoniacal silver solutions were found to absorb acetylene very slowly; solutions in acetone-water mixtures proved unsatisfactory for the same reason.

The apparatus (Figure 3) for the generation of acetylene and the precipitation of silver acetylide is a modification of PREGL's micromethoxy apparatus^{31, 33, 34, 35}. It consists essentially of a reaction flask, a water-cooled condenser, a gas-washing arrangement, and a capillary outlet which extends into the test tube with the silver solution. The ethylene dibromide and 5 ml. of saturated alcoholic potassium hydroxide solution are introduced into the reaction flask, the gas washer is filled with water, and the receiver is charged with 4% alcoholic silver nitrate solution³¹. After refluxing for 30 to 40 minutes on a water bath at 90° to 95° C., the system is flushed with 200 ml. of air which requires 30 to 40 minutes. Of course, the air is washed by passing it through alcoholic silver nitrate solution before it enters the reaction flask.

It was recognized that the outlined method would not serve for accurate quantitative determination, the most serious obstacle being the incompleteness of the conversion of ethylene dibromide to acetylene. The first product in this reaction is vinyl bromide, which even on prolonged refluxing is only 57% converted to acetylene³⁶.

³¹ A. O. GETTLER, J. B. NIEDERL, and A. A. BENEDETTI-PICHLER, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1476 (1932); *Mikrochemie*, **11**, 167 (1932).

³² E. R. WEAVER, U. S. Bureau of Standards, Publ. No. 267 (1916).

³³ J. B. NIEDERL and V. NIEDERL, *Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis*, J. Wiley and Sons (New York 1938) pp. 187—192.

³⁴ F. PREGL, *Die quantitative organische Mikroanalyse* (Berlin 1930) pp. 198—208.

³⁵ H. ROTH and E. B. DAW, *Quantitative Organic Microanalysis of FRITZ PREGL* (Philadelphia 1937) pp. 171—178.

³⁶ A. L. BERNOULLI and W. KAMBLI, *Helv. chim. Acta*, **16**, 1187 (1933).

Determinations made by the present method on 3 to 5 mg. samples of pure ethylene dibromide yielded from 40 to 60 per cent of the theoretically expected quantity of silver acetylide. A few typical results are given in Table I.

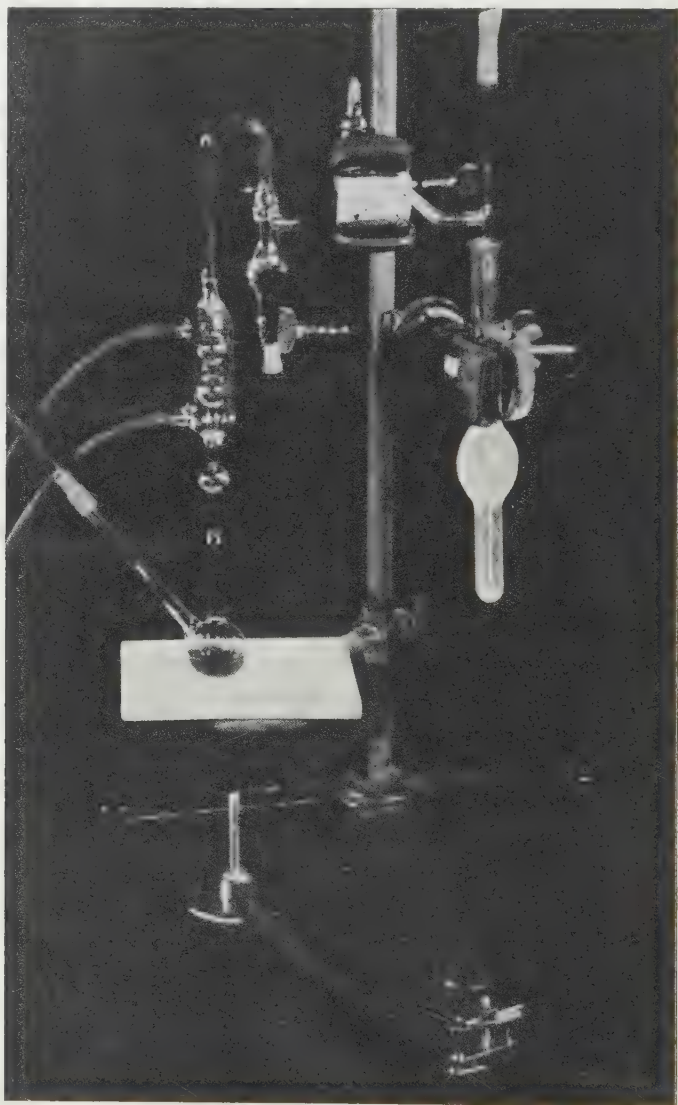


Fig. 3. Acetylene apparatus.

Table I.

Controls with Known Quantities of Ethylene Bromide.

Weight of Ethylene Bromide	Weight of Silver Acetylide		Recovery
	Determined	Theoretical	
4.264 mg.	2.531 mg.	5.904 mg.	42.9%
3.681 mg.	2.802 mg.	4.700 mg.	59.6%
3.317 mg.	2.016 mg.	4.235 mg.	47.6%

For qualitative purposes, approximately 0.1 mg. of silver acetylide is sufficient to produce a very distinct white turbidity, which on agitation by bubbling air through the solution coagulates and settles to the bottom of the test tube. The precipitate when washed and dried at 100° C. exploded on rapid heating with a Bunsen flame. One tenth of a milligram of silver acetylide is equivalent to approximately 0.02 ml. of ethylene, allowing for 50% loss from sources indicated above.

Results.

The bananas were put in the four drums when they were at the onset of the climacteric. The drums were kept at 66 to 68° F. (19 to 20° C.) and a continuous flow of air was maintained (30 to 50 l. per hr.) sufficient to insure normal ripening. The duration of each run was about seven days, at the end of which time the bananas were fully ripe and about 6000 l. of air had been circulated through the absorption arrangement. Six runs were made, three of which were blanks. The order is indicated in Table II.

Table II.
Schedule of Runs.

Run	Weight of Bananas
1	None
2	417 lbs. (188 kg.)
3	None
4	425 lbs. (191 kg.)
5	None
6	390 lbs. (176 kg.)

In all cases the fruit ripened normally, its appearance, taste, and other characteristics being comparable to controls ripened in a regular ripening room.

The material present in the absorption vessel and the freezing trap was combined, a total volume of approximately 75 ml. thus being obtained. This material was then added slowly to 250 ml. of saturated sodium bicarbonate solution contained in a 1.5 liter beaker externally cooled by an ice-salt bath. A solution resulted which was neutral to litmus paper and gave a negative test with starch-iodide paper, indicating the absence of free bromine. No separation of oil was visible. This solution was then extracted first with 100 ml. and then twice with 50 ml. of ether. The combined ether extracts were transferred to a 500 ml. round-bottom flask provided with a Hempel rectifying column. For distillation the flask with the extracts was placed on a steam bath at a temperature not exceeding 45° C. A higher boiling residue of approximately 15 ml. volume was thus obtained. It was transferred to a 25 ml. Claisen distilling flask provided with a side arm test tube of 75 ml. capacity as a receiver. This tube was cooled with dry ice. Distillation was stopped as soon as the temperature reached 85° C. The residue in the distilling flask (approx. 4 ml.) was then diluted with 95% ethyl alcohol to a total volume of 10 ml., and this solution was used for the generation of the acetylene. It was transferred to the reaction flask of the acetylene apparatus by means of a pipet.

The extracts from all six runs were treated in exactly the same manner. All of the three blanks (runs 1, 3 and 5) gave negative results.

The acetylene of run 2 was absorbed in ammoniacal cuprous chloride solution, and that from runs 4 and 6 in alcoholic silver nitrate solution. Precipitates were obtained in all these latter cases. In run 2 a pink precipitate of a copper acetylde was formed and in the other two runs (4 and 6) a white precipitate of a silver acetylde was produced. The copper acetylde precipitate was dried but not weighed. It exploded when heated on a nickel spatula over a free flame.

Having thus obtained a qualitative proof, that either acetylene, or any of its mono alkylated homologues was formed in the

reaction, it was now thought expedient to establish beyond any doubt, which of these acetylenes was formed, and thus to prove conclusively which gas was given off originally by ripening bananas. To this end the precipitates of runs 4 and 6 were analysed by determining quantitatively their content of silver. Table III shows the percentages of silver present in the respective silver salts of the acetylenic hydrocarbons (acetylene, methyl- and ethyl acetylene) which would be produced in our experiments from the ethylenic hydrocarbons (ethylene, methyl- and ethyl ethylene) possibly responsible for the ripening effect.

Table III.

Theoretical Silver Content of Silver Acetylides.

Gas	Precipitate	% Silver Calculated
Ethylene (C_2H_4)	$Ag - C \equiv C - Ag$	89.99
Propylene (C_3H_6)	$CH_3 - C \equiv C - Ag$	73.45
Butylene (C_4H_8)	$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - Ag$	67.06

The silver precipitates of runs 4 and 6 (Table II) were filtered, using a PREGL halogen filter tube^{33, 34, 35}. They were washed, dried at 100° C. and weighed. Then the silver salts contained in the filter tubes were treated with hydrochloric acid, by filling the tube with conc. acid; this immediately converted the acetylide into chloride with simultaneous evolution of acetylene. The silver chloride formed was washed, dried and weighed as in the micro halogen determination^{33, 34, 35}. The results are given in Table IV.

Table IV.

Silver Content of Silver Acetylide Derived from Ethylene given off by Ripening Bananas.

Run	Weight of Silver Acetylide	Weight of Silver Chloride	Per cent Silver Determined
4	4.805 mg.	5.760 mg.	90.22
6	2.643 mg.	3.158 mg.	89.93
			Average 90.08

The silver content (90.08%) agrees very well with the theoretical value for silver acetylide (89.99%). There can be no question that the silver acetylide was derived from ethylene, and no other olefin. Allowing for the known deficiencies of the procedure, the weight of silver acetylide obtained in runs 4 and 6 corresponds to approximately 0.15 ml. (N. T. P.) of ethylene evolved by 100 pounds (45 kg.) of bananas in the process of ripening.

GANE²³ has estimated that the active emanation of apples was of the order of 1 ml. per apple of approximately 200 g. weight during the whole life of the fruit. Comparison of this value with that obtained for bananas shows that apples liberate more ethylene than do bananas, confirming the estimates made on the basis of epinastic tests²².

S u m m a r y.

The above article is a practical example of the application of microchemical methods to a problem in botany (plant physiology). A micro method was devised for the qualitative and semi-quantitative determination of traces of ethylene present in the atmosphere of ripening fruits. An efficient absorption unit, particularly suited for this type of work, and other apparatus were devised for both the absorption and the chemical conversion of the reaction gases involved.

Conclusive experimental evidence of the evolution of ethylene by bananas during ripening was obtained by converting the ethylene to ethylene bromide and this to acetylene and to copper- and silver acetylide respectively. The latter was then identified by the quantitative determination of its silver content.

The amount of ethylene given off by bananas during the ripening period is approximately 0.1 to 0.2 ml. (N. T. P.) per 100 pounds of fruit. This amount of ethylene was isolated from 6000 liters of air which corresponds to the isolation of 1 part out of 10 million.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die vorliegende Arbeit kann als ein typisches Beispiel der Anwendung mikrochemischer Methoden auf Probleme der Botanik (Pflanzenphysiologie) gelten. Es wurde eine Mikromethode aus-

gearbeitet, die es erlaubt, Spuren von Äthylen, das von reifenden Früchten abgegeben wird, qualitativ einwandfrei nachzuweisen. Die Methode gestattet auch eine gleichzeitige quantitative Schätzung des Äthylens.

Luft wurde durch mit reifenden Bananen gefüllte und abgedichtete Behälter gesaugt und die aufgenommenen Spuren Äthylen-gas in entsprechenden Absorptionsapparaten in Brom absorbiert. Das so gebildete Äthylenbromid wurde in einer dem PREGL'schen Mikromethoxylapparat nachkonstruierten Vorrichtung durch Behandlung mit alkoholischem Kali, in Azetylen umgesetzt und dieses als Kupfer- und Silberkarbid gefällt. Letzteres wurde abfiltriert, gewogen und dann mit Salzsäure umgesetzt. Das so gebildete Chlorsilber wurde wiederum gewogen. Die auf diese Weise erhaltene quantitative Beziehung zwingt zur Schlußfolgerung, daß Äthylen in der Atmosphäre von reifenden Bananen vorhanden sein muß.

Die Menge Äthylengas, die von reifenden Bananen gebildet wird, bewegt sich zwischen 0.1—0.2 cc³, gemessen unter Normalbedingungen per 45 kg Früchte. Da diese Menge Äthylen in 6000 Liter Luft enthalten war, mußte ein Teil aus 10 Millionen Teilen isoliert werden.

AN IMPROVED MICRO-KJELDAHL METHOD FOR THE DETERMINATION OF NITROGEN IN COALS.

By

A. E. Beet and R. Belcher.

Department of Fuel Technology, The University of Sheffield.

(Eingelangt am 5. Februar 1938.)

The analysis of coal by means of micro-analytical methods has not received the attention it deserves, because many workers consider that sampling errors are likely to occur when using small quantities of such a heterogeneous substance. One gram is the amount generally used in most of the standard methods of coal analysis, although for the determination of carbon and hydrogen, 0.1 to 0.2 gram only is used. It is obvious, therefore, from the accurate results obtainable by the latter determination, that

serious sampling errors would not occur if weights of about 100 mg. were used in any coal analysis, and it is probable (assuming that the original sample has been correctly sampled and mixed) that accurate results are obtainable with even smaller quantities.

Until the introduction of selenium as a catalyst the digestion period required by coals was about 8 hours. This period was reduced to about 2½ hours by using a mixed catalyst of selenium and mercuric sulphate. By applying micro-analytical technique to the method now used in this Department for the estimation of nitrogen in coal¹ the following modification has been evolved, which is equal in accuracy to the macro-method and achieves a considerable saving of time. The whole determination may be completed within 30 minutes.

Materials required.

- (i) The coal ground to pass a 72 B.S. sieve (1/120 inch aperture).
- (ii) The catalyst mixture composed of 32 parts by weight of potassium sulphate; 5 parts by weight of mercuric sulphate; and one part of selenium. The components should be finely powdered and intimately mixed.
- (iii) Pure nitrogen-free sulphuric acid.
- (iv) A solution of caustic soda and sodium sulfide for precipitating mercury. To 9 volumes of 40% caustic soda is added 1 volume of 40% sodium sulphide solution.
- (v) A saturated solution of boric acid (about 40 grams per litre)².
- (vi) A centinormal solution of hydrochloric or sulphuric acid.
- (vii) An indicator prepared by dissolving 0.125 gram of methyl red and 0.083 gram of methylene blue in 100 cc. of absolute alcohol. This is violet when acid, green when alkaline and has an intermediate blue stage³.
- (viii) „Perhydrol“, concentrated chemically pure hydrogen peroxide “Merck”.

¹ Fuel **13**, 343 (1934).

² L. WINKLER, Z. angew. Chem. **26**, 231 (1913).

³ JOHNSON and GREEN, J. Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **2**, 2 (1930).

P R O C E E D U R E.

100 mg. of coal are weighed on a counterpoised scoop using an ordinary chemical balance, and transferred to a digestion flask. About 1 cc. (1 g.) of catalyst mixture is measured in a dry measuring cylinder, and added to the coal with shaking in order to mix well. Three cubic centimeters of concentrated sulphuric acid are added and the flask heated over a micro-burner. In about 8 to 10 minutes the contents of the flask will have cleared to a pale lemon colour. This stage may be reached in 4 to 6 minutes by the addition of a few drops of Perhydrol. The boiling is continued for a further 15 min. after the contents of the flask have cleared, to ensure complete conversion of the nitrogenous bodies to ammonium sulphate. The digestion is then complete. For the distillation we use a larger form of the PREGL distillation apparatus (distillation flask has a capacity of 150 cc.) fitted with a suck-back device as in the PARNAS-WAGNER apparatus and a transparent silica internal condenser tube. 10 cc. of the alkali-sodium sulphide mixture are run into the distillation flask via the tap funnel and the latter well washed with distilled water, 2 cc. of boric acid solution are run into the receiver from a burette, 3 drops of the indicator added and the flask placed so that the condenser tube dips below the surface of the liquid. The diluted digest and washings are then introduced into the distillation flask and the tap funnel again well washed. The distillation is allowed to proceed during 5 min.

T a b l e I.

Coal.	Micro-method using 0.1 g. coal. Average of 4 results	Macro-method using 1.0 g. coal. Average of 4 results
	% N	% N
Lignite (Bovey Tracey)	0.34	0.33
Lignite (Iceland)	0.50	0.50
Bituminous A	1.62	1.60
Bituminous D	1.46	1.47
Bituminous (South Africa)	2.22	2.21
Bituminous (Nostell Winter)	1.73	1.72
Semi Bituminous	1.22	1.23
Anthracite (South Wales)	1.18	1.20
Anthracite (Red Vein)	1.39	1.39

and then for 1 minute with the receiver about 1 inch below the end of the condenser. The distillate is then titrated with the N/100 acid until the indicator assumes the intermediate blue stage.

Each cc. of N/100 acid = 0.14% N, using 0.1 gm. coal. A large range of coals has been analysed by this method and compared with the analyses obtained by the macro-method. A representative few of these results are recorded in Table I.

ETUDE MICROANALYTIQUE DU ZINC AU MOYEN DE L'O-OXYQUINOLEINE I.

Par

Ch. Cimerman et P. Wenger.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 21. Februar 1938.)

I n t r o d u c t i o n .

L'o-oxyquinoléine introduit en analyse par R. BERG¹ et FR. L. HAHN² s'est montré un réactif très fécond. Il suffit, en effet, de jeter un coup d'oeil sur la monographie de R. BERG³ pour se rendre compte du grand nombre de méthodes établies au moyen de ce réactif.

Nous avons fait une étude approfondie de micro-dosage du zinc que nous exposons en trois parties:

Premier article: Le micro-dosage gravimétrique.

Deuxième article: Deux micro-méthodes volumétriques (en milieu acétique et en milieu alcalin).

Troisième article: Les micro-séparations du zinc d'avec une série d'éléments usuels.

¹ Journ. prakt. Chem. **115**, 178 (1927).

² FR. L. HAHN, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1198 (1926); FR. L. HAHN et K. VIEWEG, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 122 (1927).

³ Das o-Oxychinolin. Verlag F. Enke. Stuttgart 1935.

Première partie: Micro-dosage gravimétrique du zinc⁴
(en collaboration avec D. FRANK).

L'o-oxyquinoléine donne avec le cation zinc une précipitation quantitative, en milieu légèrement acétique, tamponné avec de l'acétate de sodium. R. BERG⁵ a montré que le précipité séché à 105° a la formule: $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et séché à 130°—140°: $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Il a établi les macrométhodes gravimétriques et volumétriques, pour le dosage de cet élément au moyen de ce réactif.

Après étude des différents facteurs jouant un rôle dans ce dosage, soit:

1. La quantité de zinc,
2. Le volume,
3. Le p_{H} ,
4. La concentration et la quantité de réactif,
5. Le liquide de lavage,
6. La température et la durée de séchage,

nous avons établi la micro-méthode gravimétrique suivante, en employant deux techniques microchimiques, celle d'EMICH, au moyen de la baguette microfiltrante⁶ et celle de E. SCHWARZ-BERGKAMPF⁷, au moyen de filtre-bécher.

Mode opératoire: La solution neutre (1,5 cc), contenant 1—3 mgr. de cation zinc, est introduite dans un micro-bécher de verre d'Jéna (dimensions: hauteur 55 mm, diamètre 18 mm), resp. dans un filtre-bécher, Jéna G 4; on ajoute 1 goutte d'indicateur universel de MERCK, 2 gouttes d'acide acétique à 10% et quelques gouttes (6—7) d'une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur montre le p_{H} 5—6. On chauffe sur un bloc de cuivre⁸ jusqu'à commencement d'ébullition et l'on ajoute, goutte

⁴ Communication a été faite de cette méthode à la séance du 19 mars 1936 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève.

⁵ Ztschr. analyt. Chem. **71**, 171 (1927). — Das o-Oxychinolin, loc. cit.

⁶ F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. S. 84. Verlag J. F. Bergmann, München 1926.

⁷ Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1926). -

⁸ F. PREGEL, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 74. 3. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1930.

à goutte, au moyen d'une micro-pipette graduée, un excès de 0,1 cc à 1 cc d'une solution alcoolique à 1% d'o-oxyquinoléine fraîchement préparée. On agite, on laisse digérer 1—2 minutes au bain-marie bouillant⁹ en évitant les soubresauts et on laisse déposer 10 minutes. On filtre au moyen de la baguette microfiltrante en porcelaine (ou au moyen de filtre-bécher), en aspirant doucement avec la trompe, on lave 5 fois avec de l'eau bidistillée chaude, en employant pour chaque lavage 1—2 cc; on sèche le bécher avec la baguette dans l'étuve de BENEDETTI-PICHLER¹⁰ à 155°—158°¹¹ (température à l'intérieur du tube; il faut pour cela que le bloc ait atteint 165°—168°). Si l'opération est faite au moyen de filtre-bécher, on sèche dans une étuve spéciale¹². On aspire doucement avec la trompe pendant 30 minutes. Après refroidissement de 15 minutes (dans le tube pour la technique d'EMICH), en dehors de l'étuve, on essuie le bécher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois. On laisse reposer sur un bloc de nickel pendant 15 minutes à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc à l'intérieur de la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance, on pèse alors à la 25-me minute.

Le poids du précipité obtenu multiplié par le facteur 0,1849 donne la quantité de zinc.

La durée d'une analyse (y compris le temps nécessaire pour préparer et tarer le filtre est environ de 3 heures. Deux analyses peuvent être effectuées en 4 heures.

Voici, à titre de renseignements, quelques résultats tirés de nombreuses analyses faites par cette méthode:

⁹ On peut utiliser, soit un bain-marie ordinaire, soit le bain-marie de W. REICH-ROHRWIG. *Mikrochemie* **12**, 189 (1932). Pour placer le micro-bécher, nous avons adopté un support en verre, reproduit dans notre travail „Contribution à l'étude microanalytique du potassium“. *Mikrochemie* **20**, 27 (1936).

¹⁰ A. BENEDETTI-PICHLER, *Mikrochemie*, *Pregl-Festschrift* 1929, p. 6; F. EMICH, *Mikrochemisches Praktikum*, 2. Aufl. S. 66. Verlag J. F. Bergmann, München 1930.

¹¹ La température de 140° indiquée par R. BERG pour sécher le précipité est trop basse. En séchant à cette température, nous avons obtenu des résultats trop forts, de l'ordre de 1%.

¹² L'étuve pour filtre-bécher est fournie par la maison PAUL HAACK, Wien, IX., Garelligasse 4. Ici la différence entre la température à l'intérieur du filtre-bécher et l'étuve est de 3°—4° seulement.

Tableau I

Essai No.	cc de solution titrée de zinc	Quantité de zinc théorique en mgr.	Poids du précipité obtenu en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Technique
1	0,5	1,0086	5,469	1,011	+ 0,003	d'Emich
2	0,5	1,0086	5,452	1,008	—	"
3	1	2,0173	10,912	2,017	—	"
4	1	2,0173	10,900	2,015	— 0,002	"
5	1,5	3,0259	16,350	3,023	— 0,003	"
6	1,5	3,0259	16,388	3,030	+ 0,004	"
7	0,5	1,0086	5,446	1,007	— 0,001	de Schwarz-Bergkampff
8	0,5	1,0086	5,438	1,005	— 0,003	"
9	1	2,0173	10,914	2,018	+ 0,001	"
10	1	2,0173	10,891	2,014	— 0,003	"
11	1,5	3,0259	16,339	3,021	— 0,005	"
12	1,5	3,0259	16,392	3,031	+ 0,005	"

Comme l'indique ce tableau, les résultats sont précis et ne s'écartent de la théorie que de $\pm 0.3\%$ au maximum (erreur relative).

Les dosages pour l'établissement de cette méthode ont été faits avec une solution de sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) puriss. de MERCK, dont le titre a été établi par la méthode classique au pyrophosphate de zinc¹³. Titre de la solution: 2,0173 mgr Zn/cc.

Nettoyage des filtres: Pour nettoyer les filtres, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, en faisant bouillir quelques instants. on lave à l'eau et on sèche comme pour l'analyse. De temps à autre on procède à un nettoyage complet avec de l'eau régale.

Remarque. Nous avons indiqué dans la description du mode opératoire, l'emploi d'un excès de réactif à 1% de 0,1 cc à 1 cc. Pour fixer la quantité de réactif à ajouter. on peut procéder aux essais préliminaires rapides suivants:

La solution neutre (1 cc—2 cc) contenant 1—3 mgr. de cation zinc est introduite dans une éprouvette en pyrex (dimensions:

¹³ F. P. TREADWELL, Manuel de chimie analytique, tome II; Analyse quantitative, 4-me édit. fr., p. 134 (1925).

hauteur 90 mm, diamètre 15 mm). On ajoute 1—2 gouttes d'acide acétique à 10% et quelques gouttes (6—7) d'une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur montre le p_H 5—6. On chauffe l'éprouvette au bain-marie et l'on ajoute, goutte à goutte, au moyen d'une micro-pipette graduée, une solution alcoolique à 1% d'o-oxyquinoléine fraîchement préparée. On agite et on centrifuge 1—2 minutes. Le précipité se sépare complètement et la liqueur est claire. On vérifie alors si la solution précipite encore en ajoutant quelques gouttes de réactif en plus. Si la précipitation n'est pas finie, on remue, on réchauffe au bain-marie et on centrifuge de nouveau. L'opération est répétée jusqu'à précipitation complète du zinc.

Avec 1 ou 2 essais préliminaires, on arrive facilement à déterminer la quantité de réactif nécessaire à 0,1 cc—0,3 cc près.

L'une de ces expériences dure environ 10 minutes.

Voici, à titre de renseignements, quelques résultats:

T a b l e a u II

Essai No.	cc de solution titrée de zinc	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de réactif théorique en cc.	Quantité de réactif ajoutée en cc	Différence en cc.
1	0,68	1,3253	0,588	0,75	+ 0,16
2	1	1,949	0,864	1	+ 0,14
3	1,20	2,3388	1,036	1,25	+ 0,22
4	1,33	2,5921	1,149	1,20	+ 0,05

ETUDE MICROANALYTIQUE DU ZINC AU MOYEN DE L'O-OXYQUINOLÉINE II¹⁾. MICRO-DOSAGES VOLUMÉTRIQUES DU ZINC²⁾ (EN MILIEU ACÉTIQUE ET EN MILIEU ALCALIN).

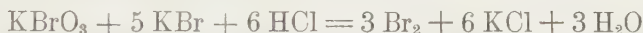
Par

Ch. Cimerman et P. Wenger.

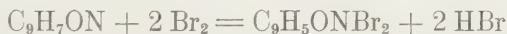
Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 21. Februar 1938.)

Principe de la méthode: On précipite le cation zinc au moyen d'une solution alcoolique d'o-oxyquinoléine comme $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Le précipité, filtré et lavé, est dissous dans de l'acide chlorhydrique. On ajoute dans la solution acide un excès d'une liqueur: bromate de potassium + bromure de potassium. Le brome libéré selon l'équation:



forme avec l'o-oxyquinoléine un dérivé dibromé (5.7-dibromo-8-oxyquinoléine)



Après la bromuration, on ajoute une solution d'iodure de potassium. L'excès de brome déplace l'iode.



Ce dernier est titré au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium en présence d'amidon comme indicateur.



Ce dosage volumétrique indiqué par R. BERG³ en 1926, a été depuis largement utilisé par plusieurs auteurs⁴ pour l'analyse de divers éléments.

¹ Article I: Mikrochemie **24**, 148 (1938).

² Deux communications ont été faites de ces méthodes à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève: le 2 juillet 1936 et le 1 juillet 1937.

³ Pharm. Ztg. **71**, 1542 (1926); Journ. prakt. Chem. **115**, 178 (1927); Ztschr. analyt. Chem. **71**, 171 (1927).

⁴ R. BERG, Das o-Oxychinolin. Verlag F. Enke, Stuttgart 1935.

Après une étude systématique des différents facteurs jouant un rôle dans le dosage de petites quantités de zinc (de l'ordre de mgr. ou de fraction de mgr.), soit:

1. La quantité de zinc,
 2. Le volume,
 3. Le p_H ,
 4. La concentration et la quantité de réactif (o-oxyquinoléine),
 5. Le liquide de lavage,
 6. La technique de filtration et de dissolution du précipité,
 7. La concentration et la quantité d'acide chlorhydrique pour la dissolution du précipité,
 8. La concentration et la quantité de la solution de bromate-bromure de potassium,
 9. La concentration de la solution de thiosulfate de sodium,
 10. La technique de titrage,
- nous avons établi les micro-méthodes suivantes:

A. Méthode acétique.

Mode opératoire: La solution neutre ou légèrement acide (5 cc—10 cc), contenant 2—3 mgr. de cation zinc⁵, est introduite dans un erlenmeyer de 50 cc de capacité. On ajoute 2—3 gouttes d'indicateur universel de MERCK, 2 gouttes d'acide acétique à 10% et quelques gouttes d'une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur montre le p_H 5—6⁶. On chauffe sur un bloc de cuivre⁷ jusqu'à commencement d'ébullition et l'on ajoute, goutte à goutte, au moyen d'une micro-pipette graduée, un excès

⁵ On peut aussi doser par cette méthode des quantités plus faibles de zinc (0,2 mgr. à 1 mgr.) dans un volume de 2 cc—3 cc, en employant 0,6 cc de réactif (solution alcoolique d'o-oxyquinoléine à 1%) quelle que soit la quantité de zinc entre 0,2 mgr. et 1 mgr. Voir Tableau I.

Nous ne recommandons pas spécialement le dosage de quantités supérieures à 3 mgr. bien qu'on puisse l'exécuter: Après l'adjonction d'iodure de potassium, il se forme souvent un précipité brun (composé d'addition jodé. Voir R. BERG. Das o-Oxychinolin, loc. cit., p. 26). Plus la quantité de zinc est forte, plus grand sera l'excès de $KBrO_3$ et, par conséquent, plus abondant sera le précipité, d'où titrage final avec le thiosulfate de sodium plus délicat.

⁶ La précipitation du zinc peut se faire dans d'autres conditions encore. Voir article III: Micro-séparations.

⁷ F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 74. 3. Aufl. Verlag J. Springer, Berlin 1930.

d'une solution alcoolique à 1% d'o-oxyquinoléine fraîchement préparée (0,62 cc—0,89 cc pour chaque mgr. de zinc, correspondant à 40%—100% d'excès)⁸. On agite et on laisse déposer 10 minutes, en refroidissant pendant les 5 dernières minutes dans de l'eau froide. On filtre au moyen d'une baguette microfiltrante en verre d'Jéna (surface filtrante G 3; longueur de la baguette 11 cc)⁹ en aspirant doucement avec la trompe. On lave 5 fois avec de l'eau bidistillée chaude, à raison de 2 cc environ pour chaque lavage. On rince la baguette avec de l'acide chlorhydrique 2 N et on souffle dans la tige pour expulser le liquide restant dans la coupe. Avant l'insufflation, dans le but d'éviter toute introduction d'impuretés à l'intérieur de la baguette filtrante, on fixe sur celle-ci, au moyen d'un caoutchouc, un petit tube en verre garni d'ouate. On transporte la baguette dans un petit bécher et on la rince encore une fois avec de l'acide chlorhydrique 2 N. on aspire l'acide et on l'expulse ensuite dans l'erlenmeyer. L'opération est répétée 3—4 fois afin d'assurer un lavage complet. On dissout finalement le précipité de zinc dans l'erlenmeyer au moyen de quelques cc d'acide chlorhydrique 2 N. On emploie, en tout, pour le lavage de la baguette et la dissolution du précipité à peu près 10 cc. On ajoute une goutte d'une solution alcoolique de rouge de méthyle à 0,2%, on couvre l'erlenmeyer avec un verre de montre percé et on laisse couler lentement, goutte à goutte, par le trou, au moyen d'une microburette, un léger excès (10—35%; optimum 10—20%) de la liqueur bromate-bromure de potassium N/10 ou N/20¹⁰, en agitant de temps en temps. Le verre de montre a pour but d'éviter les pertes possibles en brome. Le changement de coloration de la solution se produit un peu avant le point d'équivalence. On ajoute, à partir du virage vert net, 0,15 cc—0,2 cc (resp. 0,3 cc—0,4 cc) de la solution de bromate et en plus l'excès, 10—20% de la quantité totale ajoutée. On lave le bout de la burette avec un peu d'eau. Après la bromuration, on place sur le verre de montre percé un

⁸ L'essai préliminaire indiqué à propos du micro-dosage gravimétrique (voir article I) peut renseigner sur la quantité de réactif à ajouter.

⁹ Cette baguette est décrite sous modèle A dans notre travail „Contribution à l'étude microanalytique du potassium“, *Mikrochemie* 20, 26 (1936).

¹⁰ Au début de notre travail nous avons employé une solution N/20; dans la suite, nous avons adopté une solution N/10.

verre de montre plein, on agite 20—30 secondes et on additionne 1 cc d'une solution d'iodure de potassium à 2% fraîchement préparée. On agite 20—30 secondes et on titre l'iode libéré au moyen de la solution de thiosulfate de sodium N/10 ou N/20 jusqu'à éclaircissement et faible coloration jaune. On introduit alors 3 gouttes d'une solution d'amidon à 1% et on finit le dosage au moyen de la solution de thiosulfate de sodium N/100. Le virage est très net et brusque. 1 cc de KBrO_3 N/10 correspond à 0,8172 mgr. de zinc.

On doit introduire dans les calculs une correction d'indicateur (action du brome sur le rouge de méthyle). La correction dans notre cas est de $-0,0033$ cc de KBrO_3 N/10 pour 1 goutte de solution alcoolique de rouge de méthyle à 0,2%.

Une analyse dure environ 1 heure.

Voici quelques résultats tirés de nombreuses analyses faites par cette méthode.

Tableau I

Essai No.	cc de solution titrée de zinc	Quantité de zinc théorique en mgr.	cc de solution KBrO_3 — N/10 ou N/20	cc de solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 ou N/20	cc de solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100	Quantité ¹¹ de zinc trouvé en mgr.	Différ. en mgr.
1	1	2,0173	6,34 N/20	1,37 N/20	0,20	2,012	— 0,005
2	1	2,0173	6,74 "	1,78 "	0,09	2,017	—
3	0,5	1,0086	3,00 "	0,49 "	0,23	1,004	— 0,004
4	0,5	1,0086	3,37 "	0,86 "	0,16	1,010	+ 0,002
5	0,1	0,2017	0,60 "	0,06 "	0,22	0,200	— 0,001
6	0,1	0,2017	0,60 "	0,09 "	0,11	0,196	— 0,005
7	0,1	0,2017	0,40 N/10	0,14 N/10	0,06	0,205	+ 0,003
8	0,3	0,6052	1,00 "	0,25 "	0,06	0,605	—
9	0,5	1,0086	1,50 "	0,25 "	0,08	1,012	+ 0,004
10	1	2,0173	2,70 "	0,22 "	0,04	2,021	+ 0,004
11	1	2,0173	2,70 "	0,22 "	0,11	2,015	— 0,002
12	1	2,0173	3,00 "	0,52 "	0,04	2,021	+ 0,004
13	1,5	3,0259	4,10 "	0,39 "	0,05	3,025	— 0,001
14	1,5	3,0259	4,10 "	0,40 "	0,04	3,018	— 0,008
15	1,5	3,0259	4,10 "	0,38 "	0,09	3,030	+ 0,004
16	2	4,0346	5,60 "	0,67 "	0,03	4,024	— 0,010
17	2	4,0346	5,60 "	0,66 "	0,04	4,031	— 0,003

¹¹ Avec correction d'indicateur.

Comme l'indique ce tableau, les résultats sont précis et ne s'écartent de la théorie que de $\pm 0,3\%$ au maximum (erreur relative) pour une prise de 2—4 mgr.

B. Méthode alcaline.

Mode opératoire: La solution neutre ou légèrement acide (1 cc—5 cc) contenant 2—3 mgr. de cation zinc, est introduite dans un erlenmeyer de 50 cc de capacité. On ajoute 1 cc d'acide tartrique à 30%, 1 goutte d'une solution alcoolique de rouge de méthyle à 0.2% et une solution de soude caustique à 8% jusqu'à virage de l'indicateur du rose au jaune. A partir de la neutralisation, on introduit encore 1.3 cc—1.4 cc de soude caustique à 8% et on complète à 10 cc le volume de la solution avec de l'eau bidistillée.

On précipite à froid le zinc au moyen d'une solution alcoolique d'o-oxyquinoléine à 1%, fraîchement préparée, en excès. (0,62 cc—0,75 cc d'o-oxyquinoléine pour chaque mgr. de zinc, correspondant à 40%—70% d'excès).

Le précipité se forme lentement. On laisse déposer 15 minutes à froid en agitant de temps en temps, puis on chauffe pendant 2 minutes sur un bloc de cuivre¹² maintenu à 200°; on agite après la première minute pour éviter les soubresauts. On laisse de nouveau déposer 45 minutes, en couvrant l'erlenmeyer avec un verre de montre. Le précipité étant très fin, on filtre au moyen d'une

Tableau II

Essai No.	cc de solution titrée de zinc	Quantité de zinc théorique en mgr.	cc de solution KBrO ₃ —KBr N/10	cc de solution Na ₂ S ₂ O ₃ N/10	cc de solution Na ₂ S ₂ O ₃ N/100	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différ. en mgr.
1	1	2,004	2,80	0,33	0,10	2,008	+ 0,004
2	1,1	2,2044	3,00	0,30	0,02	2,202	— 0,002
3	1,1	2,2044	3,00	0,30	0,10	2,195	— 0,009
4	1,2	2,4048	3,30	0,33	0,13	2,414	+ 0,009
5	1,5	3,006	4,00	0,30	0,10	3,013	+ 0,007
6	1,5	3,006	4,00	0,32	0,13	2,994	— 0,012

¹² F. PREGI, loc. cit., p. 74.

baguette microfiltrante en verre d'Jéna G 4¹³), en aspirant doucement avec la trompe. Le lavage, la dissolution et le titrage se poursuivent comme indiqué dans notre méthode acétique.

Une analyse dure environ 2 heures.

Voici quelques résultats tirés de nombreuses analyses faites par cette méthode. (Voir Tableau II p. 157.)

Comme l'indique ce tableau, les résultats sont bons, toutefois un peu moins précis que dans la méthode précédente.

Erreur relative maximum = $\pm 0,5\%$.

Le dosage en milieu alcalin est d'ailleurs plus délicat qu'en milieu acétique.

On appliquera la méthode alcaline dans les cas où le zinc se trouve en présence d'éléments étrangers qui gênent son dosage en milieu acétique mais pas en milieu alcalin. Dans tous les autres cas, on donnera la préférence à la méthode acétique.

R e m a r q u e. Les dosages pour l'établissement de ces méthodes ont été faits avec des solutions de sulfate de zinc puriss. de MERCK ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), dont les titres ont été établis par la méthode classique au pyrophosphate de zinc¹⁴.

Titres des solutions: 2,0173 mgr. Zn/cc (méthode acétique).

2,004 mgr. Zn/cc (méthode alcaline).

A p p e n d i c e.

D'après les tableaux I et II, on voit que les nombres de cc de solutions titrées (KBrO_3 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) employés dans les dosages sont faibles.

Pour que les analyses soient exactes, il est donc de première importance:

- 1) de mesurer les volumes très exactement,
- 2) de titrer les solutions avec grande précision.

Voici le mode opératoire que nous avons adopté pour le titrage des solutions:

S o l u t i o n d e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10. On pèse sur la micro-balance 10—20 mgr. de biiodate de potassium au moyen d'un pèse-tube de

¹³ Cette baguette est décrite sous modèle B dans notre travail „Contribution à l'étude microanalytique du potassium“, *Mikrochemie* **20**, 26 (1936).

¹⁴ F. P. TREADWELL, Manuel de Chimie analytique, tome II, Analyse quantitative 4-me éd. fr. p. 134 (1925).

LIEB et KRAINICK¹⁵, on les dissout dans un erlenmeyer de 200 cc de capacité avec 20 cc d'eau bidistillée bouillie, on ajoute 20 cc d'acide chlorhydrique 2 N bouilli et 10 cc d'une solution d'iodure de potassium à 10% fraîchement préparée. On couvre l'erlenmeyer avec un verre de montre percé, on agite et on laisse couler, goutte à goutte, jusqu'à faible coloration jaune, au moyen d'une microburette au 1/100, la solution de thiosulfate de sodium N/10, en agitant de temps en temps. On introduit alors 10 gouttes d'une solution d'amidon à 1% et on continue à faire couler la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à faible coloration violette. On finit le titrage au moyen de la solution de thiosulfate de sodium N/100.

La réaction s'effectue suivant l'équation:



$$\text{Calcul du titre: } \frac{12 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3} = \frac{\text{X}}{\text{p}}$$

X étant la quantité de thiosulfate contenu dans n cc de solution utilisée (La quantité de Na₂S₂O₃ N/100 utilisée est transformée en X 10 et ajoutée à la quantité de Na₂S₂O₃ N/10 employée) pour réagir avec p gr. de biiodate de potassium, le titre de la solution

$$\text{sera: } t = \frac{\text{X}}{\text{n}}$$

Le titre doit être contrôlé de temps en temps.

Solution de Na₂S₂O₃ N/100. Le titre de cette solution, préparée à partir de la solution N/10 par dilution au moyen de l'eau bidistillée bouillie, est vérifié d'après la méthode de PREGL¹⁶ également au moyen de biiodate de potassium.

Solution de KBrO₃—KBr N/10. On peut utiliser la solution de KBrO₃—KBr N/10 de MERCK, mais il faut vérifier son titre au moyen des solutions de Na₂S₂O₃ N/10 et N/100.

Mode opératoire On introduit, au moyen d'une microburette, dans un erlenmeyer de 50 cc de capacité, 2 cc—3 cc de la solution de KBrO₃—KBr N/10, on couvre l'erlenmeyer avec un verre de montre percé et on fait couler au moyen d'une pipette 2 cc d'acide chlorhydrique 2 N bouilli, on couvre rapidement le verre

¹⁵ H. LIEB et H. G. KRAINICK, *Mikrochemie* 9, 381 (1931).

¹⁶ F. PREGL, loc. cit., p. 179.

de montre percé avec un verre de montre plein et on agite 20—30 secondes. Après avoir laissé en contact 1 minute, on enlève le verre de montre plein et on introduit au moyen d'une pipette 1 cc d'une solution d'iodure de potassium à 10% fraîchement préparée, on replace ce verre de montre, on agite pendant 20—30 secondes et on laisse en contact 2 minutes. Après ce temps, on enlève le verre de montre plein et on titre l'iode libéré avec la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 (micro-burette au 1/100) jusqu'à faible coloration jaune; on introduit alors 3 gouttes d'une solution d'amidon à 1% et on continue à faire couler la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 jusqu'à faible coloration violette. Le titrage est achevé par la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100 (micro-burette au 1/100).

Le titrage doit être répété plusieurs fois et il faut prendre la moyenne d'essais concordants.

Calcul d'analyse. A titre de renseignements, nous donnons encore un exemple numérique pour le calcul de l'analyse (avec explications), lorsque les solutions utilisées s'écartent de N/10.

Exemple.

Soit:

Nombre de cc de $\text{KBrO}_3\text{—KBr}$ N/10 employé = 2,80

Nombre de cc de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 employé = 0,30

Nombre de cc de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100 employé = 0,06

Titre de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 = 0,0158306

Titre de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100 = 0,001583

Facteur correctif du titre = $\frac{0,0158306}{0,0158114} = 1,0012$

(titre trouvé)
(titre théorique)

Log. du facteur correctif (1,0012) = 0,00053

1 cc $\text{KBrO}_3\text{—KBr}$ N/10 $\rightarrow$ 0,9957 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 (calculé d'après plusieurs titrages au moyen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 et N/100) $\rightarrow$ 0,9969₂ cc de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 exact.

Log. 0,9957 = $\overline{1,99813}$

+

Log. du facteur correctif (1,0012) = 0,00053

$\overline{1,99866} \rightarrow 0,9969_2$

Transformation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 et N/100 employé en $\text{KBrO}_3\text{—KBr}$ N/10:

$$\text{Log. } 0,306 = \overline{1,48572}$$

+

$$\text{Colog. } 0,9957 = 0,00187$$

$$\text{Log. } \overline{1,48759} \rightarrow 0,3073_2$$

Donc: $0,306 \text{ cc } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N/10} \rightarrow 0,3073_2 \text{ cc } \text{KBrO}_3\text{—KBr N/10}$
 $\text{KBrO}_3\text{—KBr N/10}$ entré en réaction:

2,8000 cc (quantité employée)

—

0,3073 cc (excès)

2,4927 cc

à soustraire la correction d'indicateur (— 0,0033 cc):

2,4927 cc

—

0,0033 cc

2,4894 cc

Calcul final:

Log. 2,4894 = 0,39609 (2,4894 étant le nombre de cc de $\text{KBr}_3\text{O—KBr N/10}$ entré en réaction)

+

Log. 0,9969₂ = $\overline{1,99866}$ (1 cc $\text{KBrO}_3\text{—KBr N/10}$ utilisé
 $\rightarrow 0,9969_2$ de $\text{KBrO}_3\text{—KBr N/10}$
 exact)

+

Log. 0,8172 = 1,91233 (1 cc de $\text{KBrO}_3\text{—KBr N/10} \rightarrow 0,8172$
 mgr. de zinc)

$$\text{Log. } \overline{0,30708} \rightarrow 2,028 \text{ mgr.}$$

Donc: Quantité de zinc trouvé = 2,028 mgr.

Burettes employées. Les micro-burettes que nous avons employées sont celles de 10 cc de capacité divisées au $\frac{1}{50}$ (pour la solution de $\text{KBrO}_3\text{—KBr N/10}$ et la solution titrée de zinc) et de 3 cc de capacité, divisées au $\frac{1}{100}$ (pour les solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 et N/100).

Pour lire plus exactement le volume, nous posons une loupe directement sur la burette¹⁷.

Généralisation de la méthode volumétrique bromométrique. La technique du dosage volumétrique bromométrique indiquée pour le zinc peut être généralisée et appliquée aussi à d'autres cas analogues.

Cette technique très simple dans laquelle on travaille avec peu de substance et dans laquelle on emploie des petits volumes de solutions permet malgré cela d'obtenir des résultats très précis et dans un temps très court.

ETUDE MICROANALYTIQUE DU ZINC AU MOYEN DE L'O-OXYQUINOLEINE III¹⁾.

MICRO-SEPARATIONS²⁾.

Zinc: d'avec NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Pb^{++} .

Par

Ch. Cimerman et P. Wenger.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 21. Februar 1938.)

Le zinc peut être séparé quantitativement d'avec toute une série de cations par la méthode volumétrique³ (en milieu acétique ou en milieu alcalin), en introduisant dans certains cas, les modifications appropriées. Nous indiquerons pour chaque cation ou groupe de cations les modifications à apporter à la méthode de base³.

I. Zinc d'avec NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ (en milieu acétique).

Modifications à la méthode acétique:

1) Le volume de la solution doit être augmenté en fonction de la quantité de sels étrangers présents.

¹⁷ Les burettes et la loupe sont fournies par la maison PAUL HAACK, Wien, IX., Garelligasse 4.

¹ Articles I et II: Mikrochemie **24**, 148, 153 (1938).

² Deux communications ont été faites de ces méthodes à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève: le 1er juillet et le 16 décembre 1937.

³ Article II, loc. cit.

Le volume total sera de:

5 à 20 cc pour 1 à 100 mgr de sels étrangers

10 à 20 cc pour 100 à 400 mgr de sels étrangers

20 cc pour > 400 mgr de sels étrangers

2) Si la quantité de sels étrangers dépasse 400 mgr, les quantités d'acide acétique et d'acétate de sodium doivent être modifiées comme suit:

- | | |
|--|----------------------------------|
| a) CH_3COOH : 1 cc à 10% au lieu de deux gouttes | } pour une
solution
neutre |
| b) CH_3COONa : 0,7 gr dans peu d'eau au lieu de quelques gouttes d'une solution à 40%. | |

3) Il faut laisser déposer le précipité de l'o-oxyquinoléate de zinc pendant quinze minutes au lieu de dix, en refroidissant l'erlenmeyer pendant les dernières cinq minutes dans de l'eau froide.

II. Zinc d'avec Mg^{++} (en milieu acétique).

Modifications à la méthode acétique:

- | | |
|--|---|
| 1) Le volume de la solution doit être de 20 cc. | } pour une solu-
tion neutre et
pour toute
quantité de
Mg^{++} |
| 2) a) CH_3COOH : 1 cc à 10% au lieu de deux gouttes | |
| b) CH_3COONa : 0,7 gr dans peu d'eau au lieu de quelques gouttes d'une solution à 40%. | |
- 3) Le précipité doit déposer 15 minutes comme ci-dessus.

III. Zinc d'avec Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} (en milieu acétique).

Modifications à la méthode acétique:

- 1) Le volume de la solution doit être de 20 cc.
- 2) Le précipité doit déposer 15 minutes comme ci-dessus.

IV. Zinc d'avec Al^{+++} (en milieu alcalin).

La méthode indiquée pour le micro-dosage volumétrique du zinc en milieu alcalin est également applicable sans modifications en présence d'aluminium, à condition que la quantité d' Al^{+++} présent ne dépasse pas 15—20 mgr⁴. En présence de quantités plus grandes, les résultats pour le zinc sont trop forts.

⁴ Quantité rapportée à la formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ du sel de MERCK utilisé pour établir la méthode.

V. Zinc d'avec Cr^{+++} (en milieu acétique).

Les essais de micro-dosages du zinc par la méthode alcaline en présence de Cr^{+++} ont donné des résultats trop faibles.

Par contre, il est possible de séparer le zinc d'avec le chrome par la méthode acétique en observant toutefois des conditions spéciales et lorsque la prise d'essai ne dépasse pas 10—12 mgr. de Cr^{+++} .

Mode opératoire.

La solution neutre ou légèrement acide, contenant 1—2 mgr. de cation Zn^{++} avec le cation Cr^{+++} (12 mgr. au maximum) est introduite dans un erlenmeyer de 50 cc. de capacité. On ajoute, goutte à goutte, une solution de soude caustique à 4% jusqu'à formation d'une légère opalescence, que l'on fait disparaître ensuite au moyen de 2—3 gouttes d'acide acétique à 10%, 6 gouttes d'une solution d'acétate de sodium à 40% et de l'eau bidistillée pour compléter le volume à 5 cc. L'erlenmeyer est chauffé sur un bloc de cuivre⁵ jusqu'à commencement d'ébullition. Le précipité formé après l'adjonction de l'acétate de sodium passe partiellement en solution à chaud et la liqueur devient violette. On ajoute, goutte à goutte, au moyen d'une micro-pipette, un fort excès d'une solution alcoolique à 1% d'o-oxyquinoléine fraîchement préparée (1,5 cc d'une solution de réactif à 1% pour chaque mgr. de zinc = excès d'environ 240%⁶) dans la solution, qu'elle soit limpide, trouble ou contenant un précipité. On agite et on laisse déposer pendant 10 minutes, en refroidissant pendant les 5 dernières minutes dans de l'eau froide. On filtre au moyen d'une baguette microfiltrante en verre d'Iéna (surface filtrante G 3) et on poursuit le dosage comme indiqué pour le zinc seul.

Le précipité d'o-oxyquinoléate de zinc a un aspect tout-à-fait normal.

⁵ F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 74, 3. Auflage. Verlag J. Springer, Berlin 1930.

⁶ Les dosages effectués sur une solution titrée de zinc en absence de chrome avec le même excès de réactif et dans les mêmes conditions ont donné de bons résultats, ce qui prouve que cet excès ne gêne pas.

R e m a r q u e.

OSCAR HACKL indique dans son article „Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin“⁷ que le chrome tri-et hexavalent précipite partiellement avec l'o-oxyquinoléine en solution acétique.

Il était donc nécessaire de vérifier si, dans les conditions établies pour la séparation Zn—Cr et citées plus haut, le chrome ne donne pas lui-même une précipitation.

Nous avons procédé à une série d'essais:

0.05 gr. de $\text{CrCl}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ de Merck sont dissous dans 2 cc d'eau bidistillée. On additionne quelques gouttes d'une solution de soude caustique à 4% pour obtenir une légère opalescence que l'on fait disparaître ensuite avec 2—3 gouttes d'acide acétique à 10%. On ajoute 6 gouttes d'une solution d'acétate de sodium à 40% et de l'eau bidistillée pour compléter le volume à 5 cc. Dans cette solution on procède au dosage comme indiqué pour la séparation Zn—Cr. Or, la quantité de bromate de potassium, retrouvée après opérations, correspond exactement à la quantité introduite; par conséquent il n'y a là aucune formation de précipité d'o-oxyquinoléate de chrome.

Le comportement du chrome vis-à-vis de l'o-oxyquinoléine dans des conditions différentes reste encore à étudier de plus près.

VI. Zinc d'avec Pb^{++} .

La micro-séparation du zinc d'avec le plomb peut se faire par les deux méthodes: acétique et alcaline.

a) Méthode acétique.

Les modifications suivantes sont à apporter aux conditions indiquées pour le dosage du zinc seul:

- 1) Le volume doit être de 20 cc.
- 2) La baguette filtrante doit être G 4 au lieu de G 3, le précipité étant très fin.
- 3) Le précipité doit déposer 60 minutes au lieu de 10⁸.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 30 mgr. de Pb^{++} .

⁷ Ztschr. analyt. Chem. **109**, 91 (1937).

⁸ M. E. STAS, Pharmac. Weekbl. **68**, 93 (1931); cf.: Ztschr. analyt. Chem. **92**, 43 (1933), laisse déposer le précipité 24 heures. En suivant son indication, nous avons obtenu des résultats trop forts.

b) Méthode alcaline.

La méthode alcaline est applicable sans modifications.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 125 mgr. de Pb^{++} .

Voici quelques résultats tirés de nombreuses analyses pour chacune des séparations indiquées.

Tableau I.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger en mgr.	Quantité d'ion correspondant en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Méthode
1	2,010	400 NH_4Cl	134,90 NH_4^+	2,009	— 0,001	acétique
2	2,010	200 NaCl	78,70 Na^+	2,013	+ 0,003	"
3	2,010	400 KCl	209,60 K^+	2,011	+ 0,001	"
4	2,010	1000 KNO_3	386,70 K^+	2 005	— 0,005	"
5	2,010	400 LiCl	65,40 Li^+	2,012	+ 0,002	"
6	2,010	1000 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	119,60 Mg^{++}	2,009	— 0,001	"
7	2,010	1500 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	148,00 Mg^{++}	2,011	+ 0,001	"
8	1,949	1000 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	182,90 Ca^{++}	1,952	+ 0,003	"
9	1,949	500 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	164,29 Sr^{++}	1,955	+ 0,006	"
10	1,949	500 $\cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	281,21 Ba^{++}	1,954	+ 0,005	"
11	1,949	100 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	15,83 Al^{+++}	1 953	+ 0,004	alcaline
12	1,949	126,3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20,00 Al^{+++}	1,959	+ 0,010	"
13	0,974	50 $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	7,68 Cr^{+++}	0,972	— 0,002	acétique
14	1,949	80 $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12,29 Cr^{+++}	1,943	— 0,006	"
15	1,949	50 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	31,28 Pb^{++}	1,947	— 0,002	"
16	1,949	100 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	62,56 Pb^{++}	1,952	+ 0,003	alcaline
17	1,949	200 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	125 12 Pb^{++}	1,945	— 0,004	"

D'après ce tableau on voit que les résultats sont précis.

Remarques.

1) Pour les séparations d'avec NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ et Mg^{++} , nous avons employé une solution titrée de sulfate de zinc, pour les autres séparations celle de chlorure de zinc. Les titres ont été établis par la méthode classique au pyrophosphate de zinc⁹ et contrôlés par notre méthode volumétrique en milieu acétique.

2) Les sels étrangers dont nous nous sommes servis pour établir les séparations sont les sels les plus purs de Merck.

⁹ F. P. TREADWELL, Manuel de chimie analytique, tome II. Analyse quantitative 4ème édit. franç., p. 134 (1925).

Tableau II.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de zinc trouvée en mgr.	Différence en mgr.	Conditions du dosage:					
				vol. en cc.	sol alcoolique d'o-oxyquinoléine à 1% en cc.	acide acétique glacial en cc.	acide acétique en %	acétate de sodium en gr. $[\text{CH}_3\text{COONaH}_2\text{O}]$	durée de précipitation en minutes
1	1,949	1,946	- 0,003	10	1,5	0,2	2	1,5	10
2	1,949	1,954	+ 0,005	10	1,5	0,2	2	3	10
3	1,949	1,953	+ 0,004	10	3	0,2	2	3	10
4	1,949	1,951	+ 0,002	10	3	0,3	3	3	10
5	1,949	1,947	- 0,002	10	3	0,4	4	3	10
6	1,949	1,944	- 0,005	10	1,5	0,4	4	3	10
7	1,949	1,950	+ 0,001	10	1,5	0,4	4	3	30
8	1,949	1,950	+ 0,001	10	3	0,5	5	3	10
9	1,949	1,922	- 0,027	10	3	0,6	6	3	10
10	1,949	1,945	- 0,004	10	3	0,6	6	3	20
11	1,949	1,922	- 0,027	10	3	0,7	7	3	20
12	1,949	1,947	- 0,002	10	3	0,7	7	3	30
13	1,949	1,952	+ 0,003	10	3	0,7	7	1,5	30
14	1,949	1,946	- 0,003	10	1,5	0,7	7	3	30
15	1,949	1,937	- 0,012	10	1,5	0,7	7	1,5	30
16	1,949	1,943	- 0,006	10	3	0,8	8	3	30
17	1,949	1,927	- 0,022	10	3	0,9	9	3	30
18	1,949	1,910	- 0,039	10	3	1	10	3	30
19	1,949	1,949	—	10	3	1	10	3	60
20	1,949	1,949	—	10	3	1,1	11	3	60
21	1,949	1,936	- 0,013	10	3	1,2	12	3	60
22	1,949	1,935	- 0,014	10	3	1,2	12	3	90
23	1,949	1,936	- 0,013	10	3	1,2	12	6	60
24	1,949	1,944	- 0,005	10	4	1,2	12	3	60
25	1,949	1,936	- 0,013	10	4	1,3	13	3	60
26	1,949	1,927	- 0,022	10	3	1,5	15	3	60
27	1,949	1,913	- 0,036	10	3	1,5	15	3	60
28	1,949	1,927	- 0,022	10	3	1,5	15	3	90
29	1,949	1,902	- 0,047	10	3	1,5	15	6	60
30	0,974	0,615	- 0,359	10	0,8	0,7	7	3	30
31	0,974	0,982	+ 0,008	10	1,5	0,7	7	3	30
32	0,974	0,778	- 0,196	10	1,5	0,7	7	1,5	30
33	0,974	0,976	+ 0,002	10	3	0,7	7	1,5	30
34	0,974	0,981	+ 0,007	10	3	0,7	7	1,5	30
35	2,923	2,925	+ 0,002	10	4,5	0,7	7	1,5	30
36	2,923	2,920	- 0,003	10	4,5	0,7	7	3	30
37	2,923	2,919	- 0,004	10	2,3	0,7	7	3	30
38	2,923	2,920	- 0,003	10	4,5	1,1	11	3	60
39	1,949	1,949	—	20	1,5	0,2	1	3	10
40	1,949	1,952	+ 0,003	20	3	0,2	1	3	10

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Conditions du dosage:					
				vol. en cc.	sol alcoolique d'o-oxyquino- line à 1 % en cc.	acide acéti- que glacial en cc.	acide acéti- que en %	acétate de sodium en gr. [CH ₃ COONa 3 H ₂ O]	durée de précipitation en minutes
41	1,949	1,922	— 0,027	20	1,5	0,4	2	3	10
42	1,949	1,950	+ 0,001	20	1,5	0,4	2	3	30
43	1,949	1,944	— 0,005	20	1,5	0,7	3,5	3	30
44	1,949	1,956	+ 0,007	20	3	0,7	3,5	3	30
45	1,949	1,924	— 0,025	20	1,5	0,8	4	3	30
46	1,949	1,950	+ 0,001	20	3	1	5	3	30
47	1,949	1,946	— 0,003	20	3	1,2	6	3	30
48	1,949	1,939	— 0,010	20	3	1,4	7	3	30
49	1,949	1,938	— 0,011	20	3	1,4	7	3	60
50	1,949	1,937	— 0,012	20	3	1,4	7	6	30
51	1,949	1,937	— 0,012	20	4	1,4	7	3	60
52	2,923	2,925	+ 0,002	20	4,5	1,2	6	3	30

Etude du facteur „concentration en acide acétique“ en vue de séparations ultérieures.

En vue de séparations ultérieures, nous avons étudié l'influence de la concentration en acide acétique sur le dosage du zinc.

Nous avons notamment établi:

- 1) La limite de cette concentration.
- 2) Les conditions du dosage du zinc à des concentrations différentes.

Voici le tableau des résultats obtenus: (Voir Tableau II p. 167.)

Discussion des résultats.

Il ressort de ce tableau, que le facteur „concentration en acide acétique“ est intimement lié à plusieurs autres facteurs, dont:

- 1) le volume,
- 2) la quantité de réactif (o-oxyquinoline),
- 3) la quantité d'acétate de sodium comme tampon,
- 4) la durée de précipitation,
- 5) la quantité de zinc.

1) L'essai 1 montre que le dosage du zinc (± 2 mgr.) est quantitatif dans un volume de 10 cc, concentration en acide acétique

2%, le zinc étant précipité avec un excès de réactif de 75% à peu près ¹⁰ en milieu tamponné par 1,5 gr. d'acétate de sodium.

2) Une quantité d'acétate de sodium plus grande (3 gr. au lieu de 1,5 gr.) et un plus grand excès de réactif ($\pm 250\%$ au lieu de $\pm 75\%$) ne sont pas nuisibles, ce que démontrent les essais 2 et 3.

3) Jusqu'à l'acidité de 5% inclus, la précipitation est complète au bout de 10 minutes (essais 1—8);

pour une acidité de 6% au bout de 20 minutes (essais 9—10);

pour une acidité de 7% au bout de 30 minutes (essais 11—12);

pour une acidité de 8—11% au bout de 60 minutes (essais 16—20).

Plus la concentration en acide augmente, plus lente est la précipitation et pour l'accélérer et la rendre complète, nous avons remarqué qu'une agitation intermittente est nécessaire.

4) Limite de la concentration acide pour un volume de 10 cc, une durée de précipitation de 60 minutes et 3 gr. d'acétate de sodium comme tampon = 11%. Des essais effectués à une acidité de 12% à 15% ont donné des résultats faibles, malgré la variation des autres facteurs (essais 21—29).

5) Les essais 12—15 faits à une acidité de 7% montrent que différentes combinaisons sont possibles entre les variations respectives des facteurs: quantité de réactif (o-oxyquinoléine) et quantité d'acétate de sodium:

1. 250% d'excès d'o-oxyquinoléine et 3 gr. d'acétate de sodium.

2. 250% d'excès d'o-oxyquinoléine et 1,5 gr. d'acétate de sodium.

3. 75% d'excès d'o-oxyquinoléine et 3 gr. d'acétate de sodium.

Dans ces 3 conditions les résultats sont quantitatifs.

Pour une acidité plus forte que 7%, l'excès de réactif doit être de $\pm 250\%$ et la quantité d'acétate de sodium de 3 gr. (essais 16, 19, 20).

6) Les dosages des quantités de zinc plus faibles que 2 mgr. dans des solutions plus acides que celles indiquées dans la méthode de base (voir article I. Méthode volumétrique en milieu acide) ne sont pas à recommander (essais 30, 32), quoique possibles dans les conditions suivantes:

Excès de réactif $\pm 250\%$ et 3 gr. d'acétate de sodium ou excès de réactif $\pm 600\%$ et 1,5 gr. d'acétate de sodium (Essais 31, 33, 34 à l'acidité de 7%).

¹⁰ La quantité théorique de solution d'o-oxyquinoléine à 1% pour 1 mgr. de zinc est de 0,44363 cc; 1,5 cc pour 1,949 mgr. correspond donc à 73,5% d'excès.

7) Les dosages des quantités de zinc plus fortes et notamment ± 3 mgr. donnent des bons résultats (essais 35—38).

Les limites recommandables pour la quantité de zinc sont: 2—3 mgr.

8) En augmentant le volume à 20 cc, la précipitation est plus lente. Pour les acidités 2%—6%, elle n'est quantitative qu'au bout de 30 minutes (essais 42—44; 46—47).

Si jusqu'à l'acidité de 3,5%, il est possible de travailler avec un excès de réactif de $\pm 75\%$, à 4%, cet excès donne déjà des résultats faibles et il doit être augmenté jusqu'à $\pm 250\%$ *, la quantité d'acétate de sodium étant toujours de 3 gr. (essais 43—46).

La limite d'acidité dans un volume de 20 cc est de 6%.

A 7% les résultats sont déjà faibles, même en faisant varier les autres facteurs (essais 48—51).

Le dosage de ± 3 mgr. de zinc donne des résultats aussi bons que 2 mgr. (essai 52).

Conclusion.

Nous basant sur les 52 essais cités et sur la discussion de leurs résultats, nous avons établi pour faciliter l'orientation du lecteur un tableau donnant les différentes conditions du dosage du zinc en milieu acide (acétique)¹¹.

Tableau III

	Quantité de zinc en mgr.	Vol. en cc	Excès de solu- tion alcoolique d'o-oxyquina- léine à 1% en cc	Acide acétique glacial en cc.	Acide acétique en %	Acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en gr.	Durée de précipi- tation en minutes (en agitant de temps en temps et en refroidissant les dernières 5 minutes dans de l'eau froide)
A	2—3	10	75—250	0,2	2	1,5—3	10
B	2—3	10	250	0,3—0,5	3—5	3	10
C	2—3	10	75—250	0,3—0,7	3—7	3	30
D	2—3	10	250	0,3—0,7	3—7	1,5	30
E	2—3	10	250	0,8—1,1	8—11	3	60
F	2—3	20	75—250	0,2	1	3	10
G	2—3	20	75—250	0,4—0,7	2—3,5	3	30
H	2—3	20	250	0,8—1,2	4—6	3	30

N. B. Nous poursuivons l'étude des séparations du zinc avec d'autres éléments encore.

*) $\pm$ devant un chiffre signifie: environ.

¹¹ Pour la question „concentration en acide acétique“ voir aussi R. BERG, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 177 (1927).

EXPERIMENTELLE BEITRÄGE ZUM AUSBAU DER ELEKTRO-TÜPFELANALYSE.

5. Mitteilung.

Von

H. Fritz.

Aus dem mikrochemischen Laboratorium Zivilingenieur Dr. H. FRITZ, Wien IV.

(Eingelangt am 29. März 1938.)

2. Die Bedeutung des Leitsalzes und seines Lösungsmittels für Trennungen ähnlich reagierender Metalle durch Elektro-Tüpfeln.

In Fortführung der in der vorangegangenen Mitteilung¹ beschriebenen Versuche wurde das Verhalten von Wismut und Antimon gegen verschiedene Leitsalze weiter geprüft, um zu einer befriedigenden Lösung der Frage des ungestörten Nachweises dieser Metalle nebeneinander mittels Thioharnstoff zu gelangen. Auf Grund theoretischer Überlegungen erscheint die Möglichkeit gegeben, das anodische Verhalten, insbesondere die Ventilwirkung gewisser Metalle, bei Verwendung geeigneter Leitsalze zu einer Trennung auszunützen. Die Voraussetzung für einen praktischen Erfolg ist jedoch, daß die verwendeten Nachweismethoden keine übermäßig hohe Empfindlichkeit aufweisen. Sind nämlich die Nachweismethoden hochempfindlich, so besteht die Gefahr, daß bis zur Bildung der nicht oder schlecht leitenden Schicht an der Anode Mengen des fernzuhaltenden Metalles in Lösung gehen, welche die Erfassungsgrenze der verwendeten Farbreaktion überschreiten. Im folgenden wird an Hand von Versuchsergebnissen gezeigt, daß diese rein theoretischen Überlegungen einen praktisch wichtigen Erfolg gebracht haben, der die Bedeutung rein elektrochemischer Faktoren für den weiteren Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse klarstellt. Diese Analysenmethode nimmt somit innerhalb der qualitativen Mikroanalyse eine besondere Stellung ein, weil mit ihrer Hilfe Aufgaben lösbar sind, welche die normale Tüpfelanalyse in so einfacher Weise nicht lösen kann.

¹ H. FRITZ, Mikrochemie **24**, 22 (1938).

Schon in meiner Erstveröffentlichung über die Elektro-Tüpfelmethode²⁾ habe ich die Verwendung von Rhodansalzen als Leitsalz empfohlen. Für die Untersuchung des Verhaltens von Wismut und Antimon gegen verschiedene Elektrolyten kam diesen Salzen deshalb besondere Bedeutung zu, weil Wismut bekanntlich mit Rhodankalium eine rötlichgelbe Färbung liefert. Die mit reinstem Wismut durchgeführten Versuche ergaben denn auch eine durchaus befriedigende Empfindlichkeit dieser Farbreaktion, die allerdings jene mit Thioharnstoff nicht ganz erreicht. Auch ist die Färbung, besonders bei geringer Intensität, nicht beständig und verblaßt rasch. Dies ist jedoch kein Nachteil, weil durch Antüpfeln mit salpetersaurer Thioharnstofflösung rasch wieder eine wesentlich vertiefte und beständige Gelbfärbung hervorgerufen wird. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß das Antüpfeln mit konz. Thioharnstofflösung allein nur schwache Gelbfärbung bewirkt, weil ja das Wismut beim Elektrotüpfeln in überwiegender Menge als wasserunlösliche Verbindung im Papier vorliegt, die erst durch Säure in mit Thioharnstoff reaktionsfähige Form gebracht wird. Darüber wurde schon in der vorangegangenen Mitteilung¹ berichtet (Auswaschmethode!). Daß Wismut anodisch stets als dreiwertiges Ion in Lösung geht, ist bekannt. Zu bemerken ist weiters, daß sich bei Verwendung von Rhodankali als Elektrolyt am Wismut eine dunkelgefärbte (braune) Schicht bildet, welche den elektrischen Strom gut leitet und daher den Nachweis nicht behindert.

Wesentlich anders verhält sich Antimon unter den gleichen Versuchsbedingungen. Hier sinkt die Anfangsstromstärke rasch auf einen Bruchteil der anfänglichen unter Bildung einer blaugefärbten Schicht am Metall, die den Strom schlecht leitet. Dadurch wird die anodische Auflösung des Antimons so stark gebremst, daß auch bei 300 Sekunden Stromeinwirkung keine durch salpetersaure Thioharnstofflösung nachweisbaren Mengen dieses Metalles in Lösung treten. Damit erscheint die Möglichkeit des ungestörten Nachweises von Wismut auch bei gleichzeitiger Anwesenheit großer Mengen von Antimon gegeben, umso mehr als ja die Empfindlichkeit des Wismutnachweises mit Thioharnstoff sehr viel höher ist als jene des Antimon. Durch die Verwendung von Rhodankalium als Elektrolyt und nachfolgendes Antüpfeln mit salpeter-

² H. FRITZ, Z. analyt. Chem. 78, 418 (1929).

saure Thioharnstofflösung erscheint die Frage des ungestörten Nachweises von Wismut neben Antimon gelöst und es kann auf die Anführung der Versuche mit anderen Elektrolyten, die kein befriedigendes Ergebnis lieferten, verzichtet werden.

In der vorangegangenen sowie in der vorliegenden Arbeit wurden zwei Besonderheiten der Elektro-Tüpfelanalyse aufgezeigt, die auf ihrer Eigenschaft als elektrochemische Arbeitsmethode beruhen und die zweifellos eine analytische Auswertung auch in weiteren als den genannten Fällen erwarten lassen, nämlich die Möglichkeit 1. Metallionen ohne anionische Begleiter in das Papier zu bringen, bzw. 2. gewisse Metalle durch Verwendung besonderer Elektrolyten, welche die anodische Auflösung — durch Passivierung oder durch Ausbildung einer Ventilwirkung — stark bremsen oder ganz verhindern, fernzuhalten. Der praktische Vorteil der letztgenannten Möglichkeit liegt vor allem darin, daß sie die Verwendung weniger empfindlicher und in gewissen Fällen auch unspezifischer Nachweismethoden zu spezifischen Nachweisen ermöglicht, was gerade für die technische Analyse von Legierungen vielfach erwünscht ist.

Die Bedeutung der richtigen Wahl des zu verwendenden Leitsalzes wurde an Hand eines Beispiels, das sich auf eine wässrige Lösung bezog, klargestellt. Nun ist es aber in der Elektro-Tüpfelanalyse ohne Schwierigkeiten möglich, auch mit Lösungen von Leitsalzen in organischen Lösungsmitteln zu arbeiten. Dieser Arbeitsweise dürfte in zahlreichen Fällen große praktische Bedeutung zukommen, wie nachstehendes Beispiel zeigt.

Wird der Nachweis von Wismut und Antimon statt in einer wässrigen in einer methyllalkoholischen Lösung von Rhodankalium durchgeführt, so ergibt sich folgendes:

Reinstes Wismut KAHLBAUM gibt nach 5 Sekunden Stromeinwirkung eine sehr kräftige dunkelgelbe Färbung, die nur sehr langsam an Stärke einbüßt! Diese Färbung ist also zum Unterschied von der in wässriger Lösung erhaltenen, rasch verblassenden Färbung wesentlich beständiger.

Reinstes Antimon KAHLBAUM liefert bei gleicher Behandlung auch bei 60 Sekunden Stromeinwirkung nicht die geringste Spur einer Gelbfärbung. Es ist lediglich eine minimale Rosafärbung, die von Spuren Eisen herrührt, wahrnehmbar. Auch beim Antüpfeln

mit Thioharnstoff erfolgt keine Gelbfärbung. Wird dagegen nach erfolgter Stromeinwirkung zunächst mit 10%iger Salpetersäure und dann erst mit Thioharnstoff angetüpfelt, so erfolgt sofort schwache Hellgelbfärbung. Es zeigt sich also bei Antimon beim Arbeiten in methylalkolischer Rhodankaliumlösung ein höchst bemerkenswerter Unterschied gegenüber jenem in wässriger Lösung. Eine Messung der Stromstärke während der anodischen Auflösung des Antimons, die kein nennenswertes Sinken zeigt, erklärt dieses unterschiedliche Verhalten damit, daß es bei Verwendung einer methylalkoholischen Rhodankaliumlösung als Elektrolyt zu keiner Ausbildung einer schlecht oder gar nicht leitenden Schicht am Antimon kommt. Es kann daher Antimon ungehindert anodisch in Lösung gehen und mittels Thioharnstoff nachgewiesen werden, wenn vorher mit Salpetersäure angetüpfelt wird. Bei Verwendung einer wässrigen Rhodankaliumlösung ist der Antimonnachweis, wie weiter oben gezeigt wurde, auch bei vorhergehendem Antüpfeln mit Salpetersäure, nicht möglich. Daraus ergibt sich, daß in besonderen Fällen auch die Wahl des richtigen Lösungsmittels für das Leitsalz eine sehr erhebliche Rolle spielt und durch Beeinflussung des elektrochemischen Verhaltens der Metalle wertvolle Dienste leisten kann.

Für die Praxis ergeben sich aus diesen Feststellungen zwei wichtige Folgerungen:

1. wismutarme Legierungen sind bei Abwesenheit von Antimon und bei Verwendung wässriger Imprägnierungsmittel vor dem Aufbringen des Thioharnstoffs mit 10%iger Salpetersäure anzutüpfeln, wenn Zeit gespart werden soll.
2. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon wird zweckmäßig eine methylalkoholische Lösung von Rhodankalium als Imprägnierungsmittel und Reagens verwendet.

Es wurden schließlich noch Versuche mit methylalkoholischer Kaliumjodidlösung als Imprägnierungsmittel des Papierstreifens durchgeführt. Der Nachweis des Wismut gelingt auch damit glatt und mit sehr starker Färbung nach fünf Sekundenstromeinwirkung. Besonders bemerkenswert ist die außerordentlich starke Färbung, die in ihrer Tönung von jener mit Thioharnstoff kaum zu unterscheiden ist. Noch viel auffallender aber ist die Tatsache, daß diese

Färbung sehr beständig ist und daß auch keine Jodabscheidung erfolgt. Bei Verwendung wässriger Kaliumjodidlösungen (10%ig) wird nämlich stets etwas Jod abgeschieden, welches das Papier blau färbt und die Gelbfärbung des Wismutjodids stark deckt. Sie ist wohl zwischendurch deutlich erkennbar, verblaßt aber sehr schnell. Beim Antüpfeln mit Kaliumjodid verschwindet die Wismutjodidfärbung augenblicklich, die Blaufärbung durch abgeschiedenes Jod allmählich. Nach einigen Minuten ist das Papier vollkommen farblos. Dieser auffallende Unterschied im Verhalten der aus wässrigen bzw. methylalkoholischen Lösungen erhaltenen Jodidfärbungen erklärt sich aus der Löslichkeit des Wismutjodids in überschüssigem Kaliumjodid. Die wässrige Lösung ist farblos. Die Lösung des Wismutjodids in methylalkoholischer Kaliumjodidlösung dagegen zeigt starke Eigenfärbung.

Mit der Einführung von Leitsalz- bzw. Reagenzlösungen in organischen Lösungsmitteln ist, wie die vorangeführten Beispiele beweisen, ein neuer Weg in der Elektro-Tüpfelanalyse beschritten worden, der für den weiteren Ausbau dieser Analysenmethode bedeutungsvoll erscheint.

3. Reagentien zum gleichzeitigen Nachweis zweier oder mehrerer Metalle.

Der Umstand, daß die Elektro-Tüpfelanalyse die anodisch in Lösung tretenden Ionen auf einem Papierstreifen und auf engstem Raume sammelt und ein der Stromeinwirkung nachfolgendes Antüpfeln mit Reagenzien gestattet, ermöglicht in gewissen Fällen den gleichzeitigen Nachweis zweier oder mehrerer Metalle mit einem einzigen Reagens. In manchen Fällen wird das verwendete Leitsalz gleichzeitig auch als Nachweisreagens verwendet werden können. Hiefür sind vorwiegend elektrochemische Erwägungen maßgebend. Sind die anzuwendenden Reagenzien sauerstoffempfindlich, wie z. B. Phosphormolybdänsäure, so darf das Reagens erst nach erfolgter Stromeinwirkung auf das Papier aufgebracht werden. Ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Rhodankalium, so kann der Papierstreifen vorher mit dem Reagens imprägniert werden. Die vorerwähnten zwei Möglichkeiten sollen an Beispielen erläutert werden.

Eine in technischen Legierungen sehr verbreitete Kombination ist das gleichzeitige Vorliegen von Zinn und Kupfer. Nun gibt es ja für jedes dieser Metalle sehr empfindliche und zum Teil auch spezifische Nachweismethoden. Dennoch erscheint es für die technische Analyse derartiger Legierungen in Anbetracht der zu erzielenden Zeitersparnis zweifellos vorteilhaft, den Nachweis dieser beiden Metalle in einer Operation durchzuführen. Als Reagens hat sich dazu Ferricyankalium vorzüglich bewährt. Wird eine Zinn und Kupfer enthaltende Legierung — es wurde eine solche mit 76% Zinn und 8% Kupfer verwendet — 30 Sekunden mit 4 Volt unter Verwendung von 10% igem Ammoniumchlorid als Leitsalz elektrolysiert und hierauf mit einer stark verdünnten Ferricyankaliumlösung (max. 1—2% ig) angetüpfelt, so erfolgt Entfärbung des schwach gelb gefärbten Papiers an jener Stelle, auf der die Legierung auflag. Alsbald erscheint dort die charakteristische Braunfärbung des Kupferferrocyanids. Etwa gleichzeitig in geringer Menge vorliegendes Eisen kann, da es anodisch stets zweiwertig in Lösung geht, nur insoweit gefaßt werden, als das Ferricyankalium noch nicht durch das entstehende Zinnchlorür zu Ferrocyanium reduziert ist. Bei sehr hohem Zinngehalt und geringen Eisenmengen wird der Nachweis im allgemeinen auf diese Weise nicht möglich sein. Denn mit Ferrocyanium gibt zweiwertiges Eisen keine Blaufärbung, wohl aber Kupfer Braunfärbung.

Die zweite der vorerwähnten Möglichkeiten wurde an einer Legierung, bestehend aus 96% Blei und 4% Wismut geprüft. Wird wässrige Rhodankaliumlösung als Imprägnierungsmittel des Papierstreifens verwendet und die Legierung drei Minuten lang elektrolysiert, so ist auf dem Papier eine schwache Rosa- und Gelbfärbung festzustellen. Beim Antüpfeln mit Thioharnstoff verschwindet die Rosafärbung, die von Spuren Eisen in der Legierung herrührt, und die Gelbfärbung des Wismuts wird fixiert.

Die beiden vorerwähnten Beispiele zeigen, in welcher Weise manchmal eine Vereinfachung und Beschleunigung der qualitativen Elektro-Tüpfelanalyse und in geeigneten Fällen auch der normalen Tüpfelanalyse erreicht werden kann. Gewisse Nachweise wurden ja schon bisher in der normalen Tüpfelanalyse so ausgeführt, daß dem verwendeten Reagens bestimmte Verbindungen zugesetzt wurden, die durch ihre Reduktions- oder Oxydationswirkung erst die

angestrebte Farbreaktion ermöglichen. Das zuerst angeführte Beispiel, nämlich der Nachweis von Kupfer mittels Ferricyankalium, welches durch elektrochemisch gebildetes Zinnchlorür zu Ferrocyankalium reduziert wird, gehört gleichfalls zu diesen indirekten Nachweismethoden. Die weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstand wird zweifellos noch andere Reagentien zu Mehrfachnachweisen nebeneinander finden lassen. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem bisher bekannt gewesenen Verfahren liegt bei der Elektro-Tüpfelanalyse darin, daß das Untersuchungsmaterial selbst die Lieferung der zum indirekten Nachweis gewisser Metalle nötigen Ionen durch anodische Auflösung und chemische Umsetzung mit dem Imprägnierungsmittel vermittelt.

4. Spurensuche durch Elektrotüpfeln.

Sowohl in der vorangegangenen als auch in der vorliegenden Mitteilung wurde verschiedentlich der Nachweis von Spuren metallischer Verunreinigungen in reinsten Metallen besprochen. Es sei nur an den Nachweis von Wismut in reinstem Zinn p. a. Merck sowie von Spuren Eisen in Legierungen erinnert. Im Prinzip ist also die Frage der Anwendungsmöglichkeit der Elektro-Tüpfelanalyse zur Spurensuche in Metallen und Legierungen in bejahendem Sinne gelöst. Allerdings wird es vieler Arbeit bedürfen, um die hiezu notwendigen hochempfindlichen Nachweismethoden für die technisch wichtigsten Metalle aus der großen Zahl der bisher bekannten Farbreaktionen auszuwählen. Auf Grund der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse können nachstehende bekannte Farbreaktionen zum Spurennachweis Anwendung finden:

für Eisen: Rhodankalium,
für Wismut: Thioharnstoff,
für Kupfer: Benzoinoxim.

Es lagen durchwegs nur Mengen von 0,001 bis 0,003% der vorerwähnten Metalle vor.

Die Spurensuche durch Elektro-Tüpfelanalyse gehört mit zu einem der schwierigsten Kapitel dieses Arbeitsverfahrens, da die Anhäufung von Begleitsubstanzen bei der notwendigerweise länger währenden Stromeinwirkung, insbesondere bei der Untersuchung von Reinmetallen, außerordentlich große Ausmaße annimmt, die

bis zum Hunderttausendfachen ansteigen kann. Hier könnte die im Vorhergehenden erwähnte Ausnützung der Ventilwirkung gewisser Metalle unter Umständen von größtem Nutzen sein.

5. Die Maskierung störender Begleitmetalle.

Die Maskierung störender Begleiter spielt, wie in der normalen Tüpfelanalyse, auch beim Elektro-Tüpfeln eine hervorragende Rolle. Der Zusatz des Maskierungsmittels kann entweder zum Imprägnierungsmittel direkt oder erst nach erfolgter Stromeinwirkung durch Antüpfeln erfolgen. Im Vorhergehenden wurde ja bereits auf die maskierende Wirkung von Rhodankalium in methylalkoholischer Lösung auf die Thioharnstoffreaktion auf Antimon hingewiesen.

Bei der Überprüfung der Jodidreaktion auf Blei, auf die später noch näher eingegangen wird, wurde festgestellt, daß Thioharnstoff innerhalb weiter Grenzen den Bleinachweis mittels Kaliumjodid maskiert, wenn diese Substanz dem zur Imprägnierung verwendeten Kaliumjodid zugesetzt wird. Aber auch durch nachträgliches Antüpfeln mit Thioharnstoff läßt sich die Bleijodidfärbung entfernen, sofern nicht allzu dicke Krusten dieser Verbindung vorliegen. Dies ist wichtig, wenn die Jodidreaktion zum Nachweis von Wismut und Blei nebeneinander verwendet werden soll. Denn durch das Verschwinden der Bleijodidfärbung tritt die Gelbfärbung des Wismuts klar hervor, die durch Thioharnstoff nicht beeinträchtigt wird. Die Untersuchung des Verhaltens der Jodidfärbungen verschiedener Metalle gegen Antüpfeln mit Thioharnstoff ergab nämlich, daß auch Zinnjodid und das allerdings nur bei Verwendung methylalkoholischer Kaliumjodidlösung erhaltene Antimonjodid beim Antüpfeln mit Thioharnstoff wie Blei, jedoch noch wesentlich rascher entfärbt werden. Bei Wismut bleibt die Färbung scheinbar unverändert bestehen, weil es ja mit Thioharnstoff gleichfalls unter Gelbfärbung reagiert. Wie dieses Beispiel zeigt, bietet also auch das Gebiet der Maskierung in der Elektro-Tüpfelanalyse eine Fülle noch unausgenützter Möglichkeiten, die durch systematische Überprüfung und Bearbeitung der bisher bekannten Farbreaktionen erschlossen werden können. Die Versuche werden fortgesetzt.

KRITISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE VON G. FRIESEN EMPFOHLENE HOLZREAKTION.

Von

J. Kisser und K. Lohwag.

Aus der Lehrkanzel für Botanik der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 22. April 1938.)

Neben der Zellulose und den Pektinstoffen ist die Holzsubstanz oder das „Lignin“ der wichtigste Membranbaustoff, der bei den höheren Pflanzen ungemein weit verbreitet ist und in den verholzten Membranen mengenmäßig stark hervortritt. Trotz dieses reichlichen Vorkommens und der intensiven Beschäftigung mit dem Wesen der Verholzung ist die chemische Seite des „Lignins“ bis heute noch keineswegs endgültig geklärt, wenn auch die letzten Jahre auf dem Gebiete der Holzchemie und des Feinbaues der verholzten Membranen beachtenswerte Fortschritte gebracht haben. Dieser Umstand, ferner, daß das Lignin keinen einheitlichen Körper darstellt, bringt es mit sich, daß den von den Botanikern verwendeten histochemischen Reaktionen auf Verholzung wiederholt ihre Spezifität abgesprochen oder an ihnen sonstige Kritik geübt wird. Daher ist jeder Versuch, in dieser Hinsicht Klarheit zu schaffen und neue brauchbare mikrochemische Reaktionen zum Nachweis der Verholzung auszuarbeiten, stets nur wärmstens zu begrüßen.

Bei kritischen Behandlungen der Frage nach der Brauchbarkeit der Holzreaktionen wird aber meistens übersehen, daß dem Histochemiker immerhin eine stattliche Reihe von Methoden, Verfahren und Reaktionen zur Verfügung steht, die es ihm gestatten, verholzte und nicht verholzte pflanzliche Zellwände einwandfrei als solche zu erkennen. Zu diesem Zwecke kann herangezogen werden:

1. Das Verhalten im ultravioletten Licht. Mit den Absorptionerscheinungen pflanzlicher Zellwände und Zellwandbestandteile im langwelligen ultravioletten Licht (350 bis 400 $\mu\mu$) hat sich P. METZNER¹ in eingehender Weise beschäftigt. Er konnte zeigen, daß Zellulose und Hemizellulosen für diesen Spektralbezirk durchlässig sind, während verholzte, verkorkte und kutinisierte Membranen ziemlich kräftig absorbieren.

¹ Planta, 10, 281 (1930).

2. Das Verhalten im Fluoreszenzmikroskop pflanzlicher Zellmembranen wurde im Laufe der letzten Jahre wiederholt studiert. In diesem Zusammenhang verdient die Untersuchung von O. EICHLER² besondere Beachtung, nach der das Fluoreszenzmikroskop mit Erfolg zum Nachweis der Verholzung herangezogen werden kann; der fluoreszenzanalytische Ligninnachweis ist überaus empfindlich und übertrifft die Farben-Reaktionen bei weitem.

3. Das Verhalten im polarisierten Licht. Der polarisationsmikroskopischen Methodik verdankt die pflanzliche Membranforschung eine Reihe von Erkenntnissen von größter Tragweite, denn durch sie wurde erst ein genauer Einblick in den submikroskopischen Feinbau der Zellmembran ermöglicht. Da sich die einzelnen Membranstoffe optisch verschieden verhalten, ist ihre Auseinanderhaltung mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes möglich. Diesbezüglich sei auf die zusammenfassende Darstellung von A. FREY-WYSSLING³ verwiesen.

4. Das Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln. Durch geeignete Lösungsmittel ist es einerseits möglich, die Zelluloseanteile aus der Wand herauszulösen, so daß das Ligninskelett zurückbleibt, andererseits kann durch bestimmte Lösungsmittel das Lignin aus der Wand entfernt und das Zellulosegerüst dargestellt werden. Solche in bestimmter Richtung verlaufende Auflösungsvorgänge an einzelnen Membranstoffen finden auch unter dem Einfluß holzzerstörender Pilze statt (vgl. J. KISSER und K. LOHWAG⁴, K. LOHWAG⁵).

5. Das Verhalten gegenüber gewissen basischen Farbstoffen. Zur Feststellung, ob bestimmte Zellwände oder Wandteile verholzt sind, kann auch das Verhalten gegenüber verschiedenen basischen Farbstoffen (Safranin, Methyleneblau, Methylgrün, Gentianaviolett, Jodgrün, Chrysoidin, Fuchsin u. a.) herangezogen werden. Viele von diesen Farbstoffen lie-

² Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über Verholzung und Lignin, Inaug.Diss., Greifswald 1935.

³ Die Stoffausscheidungen der höheren Pflanzen (Monographien a. d. Gesamtgebiet der Phys. d. Pflanzen u. d. Tiere, Bd. 32, Berlin 1935).

⁴ Mikrochemie **23**, 51 (1937).

⁵ Mikrochemie **23**, 198 (1937).

fern in entsprechenden Einschlüßmitteln dauerhafte Färbungen und werden daher allein oder mit anderen Farbstoffen kombiniert zur optischen Differenzierung von Dauerpräparaten verwendet. Bei allen diesen Färbungen handelt es sich wohl kaum um chemische Reaktionen zwischen Farbstoff und „Holzsubstanz“, eher um Adsorptionen, eine Auffassung, die auch von A. TH. CZAJA⁶ vertreten wird. Gegen die Annahme einer chemischen Verbindung von Holzsubstanz und Farbstoff spricht vor allem auch die Tatsache, daß sich die Färbungen auch nach Entfernung des „Lignins“ durch kräftige Oxydationsmittel (Eau de Javelle) einstellen, aber nicht nur das, sie fallen sogar viel kräftiger aus, obwohl die Holzsubstanz entfernt ist und die gebräuchlichen Holzreaktionen einen negativen Ausfall zeigen. Darauf wurde von dem einen von uns (J. KISSER^{7, 8}) schon vor Jahren aufmerksam gemacht. Trotzdem ist auch den Färbungen ein gewisser Wert nicht abzusprechen, da sie in voller Übereinstimmung mit den Holzreaktionen jene Membranteile anzeigen, die als verholzt angesprochen werden können.

6. Das Verhalten gegenüber gewissen Reagentien (Holzreaktionen). Im Laufe der Zeit sind eine ganze Reihe von Reaktionen bekannt geworden und empfohlen worden, die dem Nachweis der „Verholzung“ dienen und für den lokalisierten histochemischen Nachweis in Betracht kommen (Näheres darüber bei C. VAN WISSELINGH⁹ und O. TUNMANN-L. ROSENTHALER¹⁰; über eine weitere neue Holzreaktion mit 2-6-Diaminopyrin, siehe O. v. SCHICKH¹¹). Von diesen Reaktionen wird am meisten die mit Phloroglucin-Salzsäure, ferner die mit Anilinsulfat benutzt. Auf die MAULE-Reaktion soll hier nicht näher eingegangen werden*.

⁶ Planta **21**, 531 (1934).

⁷ Zeitschrift f. wiss. Mikroskopie, **41**, 80 (1924).

⁸ Zeitschrift f. wiss. Mikroskopie, **45**, 163 (1928).

⁹ Die Zellmembran in: K. LINSBAUER, Handb. d. Pflanzenanatomie, Bd. III/2, Berlin 1925.

¹⁰ Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl., Berlin 1931.

¹¹ Angew. Chem., **49**, 362 (1936).

* Die MAULE-Reaktion, die gegenüber der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion ein gewisses abweichendes Verhalten zeigt, wurde kürzlich wieder von EICHLER l. c. einer sehr eingehenden kritischen Untersuchung unterzogen, wobei die Feststellung gemacht werden konnte, daß diese Reaktion das „Lignin“ mit einer

Über den Wert und die Brauchbarkeit der Holzreaktionen, vor allem der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion, herrscht heute unseres Erachtens bei den Botanikern schon längst vollkommene Klarheit. Wenn es auch, so lange die endgültige chemische Aufklärung der Chemie des Lignins aussteht, verfrüht wäre, die Phloroglucin-Reaktion als Reaktion auf „Lignin“ schlechthin hinzustellen, so tritt sie doch immer dort ein, wo Verholzung vorhanden und auch auf andere Art und Weise nachzuweisen ist, so daß sie zumindest, wenn nicht das Lignin als solches, so doch bestimmte konstante Komponenten oder Begleitstoffe anzeigt. In dieser Hinsicht hat bisher die Phloroglucin-Reaktion niemals enttäuscht und hat sich vollauf bewährt. Sofern nicht die endgültige Aufklärung der Chemie des Lignins neue Erkenntnisse bringt oder an Stelle der Phloroglucin-Reaktion wirklich bessere treten, wird sie auch in der Zukunft ihren Platz voll behaupten. Die Brauchbarkeit der Phloroglucin-Reaktion wird auch in keiner Weise dadurch beeinträchtigt, daß gewisse Stoffe, die als erwiesene Bestandteile oder Begleitstoffe des Lignins nicht auftreten, mit Phloroglucin-Salzsäure mit der gleichen Farbe reagieren wie mit dem „Lignin“ der pflanzlichen Zellwand. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, etwas näher auf die Kritik von G. FRIESEN¹² einzugehen, „daß die Standardreaktion auf „verholzte“ Elemente der Pflanzen mit Phloroglucin-Salzsäure recht zweifelhaften Wert für die Charakterisierung der ligninhaltigen Wände besitzt“.

Im Anschluß an die Untersuchungen von S. HILPERT und E. LITTMANN¹³ berichtet nämlich FRIESEN über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Zucker mit Phloroglucin-Salzsäure und sieht in den dabei gewonnenen Ergebnissen ein Hauptargument gegen den Wert dieser Reaktion zum Nachweis der Verholzung. Werden Zucker im Reagenzglas etwa 2 mm hoch mit Salzsäure bedeckt und dann einige Tropfen einer alkoholischen 10%igen Phloroglucin-

braunen, bezw. rotbraunen Farbe anzeigt, daß aber die typische rote MÄULE-Reaktion auf einen noch unbekannten Körper zurückzuführen ist, der vorläufig als Xylin bezeichnet wurde. Aus dem Fehlen des Xylins bei den Gymnospermen (mit Ausnahme der Gnetaceen) erklärt sich auch hier das Ausbleiben der roten MÄULE-Reaktion.

¹² Ber. d. Deutsch. Bot. Ges., **53**, 186 (1935).

¹³ Ber. D. Chem. Ges. **67**, 1551 (1934).

lösung zugesetzt, so erfolgt bei Verwendung von 10%iger Salzsäure im Verlaufe von 24 Stunden bei Laevulose und Rohrzucker eine typische Rotfärbung, entsprechend dem Farbton des mit Phloroglucin-Salzsäure behandelten Fichtenholzes; bei Verwendung von 37%iger Salzsäure tritt die Rotfärbung bedeutend eher ein, außerdem reagiert auch die Glukose mit einer Rotfärbung in Form eines roten Ringes an der Berührungszone des Zuckers mit der überstehenden Flüssigkeit. Keine Rotfärbung zeigte Arabinose, Xylose (hier erfolgt sie nur beim Erhitzen mit Phloroglucin-Salzsäure), Mannose, Galaktose, Maltose und Inulin. Wenn nun FRIESEN folgert, daß die bei gewissen Zuckern erhaltene Rotfärbung für die Deutung der Phloroglucinfärbung pflanzlicher Zellmembranen nicht unwesentlich ist, so können wir dieser Auffassung aus verschiedenen Gründen in keiner Weise beipflichten. Die Nachprüfung dieser Farbreaktionen von Phloroglucin, Salzsäure und Zuckern zeigte uns, daß zum Beispiel Saccharose mit einer kräftigen Rotfärbung nur dann reagiert, wenn eine feste Probe mit Salzsäure versetzt und dann Phloroglucin zugefügt wird. Eine gesättigte wässrige Zuckerlösung, mit 37%iger Salzsäure überschichtet, reagiert nach Phloroglucinzusatz innerhalb 24 Stunden nur noch mit einer Rosafärbung, während verdünntere Lösungen auch innerhalb mehrerer Tage mit 37%iger Salzsäure keine Spur einer Rosafärbung erkennen lassen. Die Rotfärbung tritt also nur ein, wenn ein gewaltiger Zuckerüberschuß zugegen ist. Das sind natürlich Voraussetzungen, die für die pflanzliche Zellmembran niemals zutreffen können. Um aber hier ganz klar zu sehen, wurden einerseits Schnitte durch Pflanzengewebe 15 Minuten lang in destilliertem Wasser gekocht, so daß eventuell vorhandene freie Zucker als restlos entfernt gelten konnten; weitere Schnitte wurden durch 15 Minuten mit einer gesättigten Saccharose-Lösung durchtränkt und dann oberflächlich in Wasser abgespült. Diese so vorbehandelten sowie unbehandelte Schnitte wurden nun in der üblichen Art und Weise der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion unterworfen, mit dem Ergebnis, daß alle Schnitte in gleicher Weise die typische Rotfärbung der verholzten Elemente zeigten und keinerlei Unterschiede erkennen ließen. Selbst die Gegenwart so großer Zuckermengen hat also zu keiner zusätzlichen Rotfärbung geführt oder den Ausfall der Holzreaktion zu beeinflussen vermocht. Umsoweni-

ger könnten daher bei der nur kurzen Einwirkung der Salzsäure eventuell in Spuren auftretende Hydrolyseprodukte aus den Zellwänden die von FRIESEN ins Treffen geführte Rotfärbung zeigen. Dazu kommt noch weiters, daß eine allfällige Hydrolyse eher an den reinen Zullulosewandungen einsetzen müßte, wo ja die Zellulose, Hemizellulosen und Pektinstoffe den Angriffen der Säure direkt zugänglich sind; dort müßte sich auch die Rotfärbung in erster Linie zeigen, falls an ihrem Zustandekommen tatsächlich Zucker mitbeteiligt sind. Umgekehrt müßte aber an den verholzten Membranen die Rotfärbung viel schwächer auftreten, da ja durch die Lignineinlagerung Zellulose und Pektin weitgehend geschützt sind und das „Lignin“ selbst auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung nach einer Salzsäureeinwirkung keine Zucker zu liefern vermag.

Wird mit 37%iger Salzsäure und Phloroglucin versetzte Saccharose oder eine gesättigte Saccharoselösung mehrere Tage stehen gelassen, so tritt im ersten Fall eine intensive Schwarzbraunfärbung, im letzteren eine Rotbraunfärbung ein; verdünnte Zuckerlösungen färben sich braun bis gelbbraun. Analoge Farbänderungen sollten im Laufe der Zeit auch an den mit Phloroglucin-Salzsäure behandelten Holzmembranen eintreten. Dies ist aber in keiner Weise der Fall. Bei den Versuchen, die gebräuchlichen Holzreaktionen haltbar zu gestalten, hat der eine von uns (K. LOHWAG¹⁴) wiederholt Schnitte nach Ausführung der Phloroglucin-Reaktion durch längere Zeit hindurch in der Reagenslösung belassen und kontrolliert, doch konnte niemals bemerkt werden, daß in der Folgezeit die Rotfärbung der verholzten Membranen von einer Braunfärbung abgelöst würde; das Rot verblaßt allmählich und schließlich werden die Membranen hell rötlichgelb oder farblos.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Wertung der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion ist schließlich die Tatsache, daß andere Holzreaktionen, bei denen keine oder nur eine ganz schwache Säurewirkung auf die Membranen stattfindet, mit der Phloroglucin-Reaktion vollkommen übereinstimmen. Es geht wohl nicht an, in dem einen Fall für das Zustandekommen der Reaktion Zucker verantwortlich zu machen, im anderen Falle wiederum nicht. Dies gilt zunächst für die Anilinsulfat-Reaktion, bei der ja meist 1%

¹⁴ Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift 1936, 314.

Anilinsulfat in 1%iger Schwefelsäure gelöst wird. Wir haben uns im Laufe der letzten Jahre in anderem Zusammenhang sehr eingehend mit dem Vergleich dieser beiden Reaktionen beschäftigt und konnten feststellen, daß sich beide mit Ausnahme der Reaktionsfarbe vollkommen decken. Durch die kurze Einwirkung der 1%igen Schwefelsäure, noch dazu in der Kälte, ist eine ins Gewicht fallende Hydrolyse von Zellwandstoffen wohl kaum anzunehmen. Um aber auch einem solchen Einwand zu begegnen, sei mitgeteilt, daß die Gelbfärbung der verholzten Zellwände auch eintritt, wenn das Anilinsulfat in 1%iger Essigsäure gelöst wird und schließlich auch dann, wenn als Lösungsmittel reines Wasser verwendet wird. Jegliche Einwirkung auf die Schnitte wird beim fluoreszenzmikroskopischen Nachweis der Verholzung vermieden (EICHLER l. c.), da hier die Schnitte in destilliertem Wasser oder in Glycerin zur Untersuchung gelangen. Und trotzdem deckt sich der fluoreszenzmikroskopische Ligninnachweis vollständig mit dem durch Phloroglucin-Salzsäure, wie EICHLER in überzeugender Weise zeigen konnte.

Auf Grund all dessen kommen wir zu dem Ergebnis, daß die von FRIESEN erhobenen Bedenken und Zweifel bezüglich der Brauchbarkeit der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion zum Nachweis der Verholzung nicht zurecht bestehen und daß daher für den Botaniker keine Veranlassung vorliegt, seine diesbezüglichen Anschauungen zu revidieren. Dies um so mehr, als FRIESEN am Schlusse seiner Arbeit selbst zugibt: „Es läßt sich noch nicht entscheiden, ob zwischen den Farbreaktionen mit Phloroglucin/HCl *in vitro* an Zuckern und den Reaktionen auf „verholzte“ Zellwände an pflanzlichen Geweben nähere Beziehungen bestehen.“ Und weiters dann: „Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse kann man nur vermuten, daß vielleicht besonders labile Zucker unbekannter Konstitution im Pflanzenkörper an der Verholzung gewisser Wände beteiligt sein können.“

Nun hat FRIESEN zum Nachweis der Verholzung in pflanzlichen Zellwänden auch eine neue Methode mitgeteilt, der als Begründung ihrer Notwendigkeit folgendes vorausgeschickt wird: „Eine gewisse Förderung in dieser Forschungsrichtung kann erst dann erreicht werden, wenn zur Färbung der verholzten Wände Verbindungen gebraucht werden, deren Angriffspunkte bekannt sind.“

Es handelt sich bei dieser neuen Methode um die Färbung „verholzter“ Wände mit Quecksilbersulfid. Allerdings scheinen die von FRIESEN geforderten Voraussetzungen bei seiner Methode selbst nicht ganz zu stimmen, da er am Schlusse seiner Arbeit zugeben muß, daß die Angriffspunkte nur „mit einiger Sicherheit“ bekannt sind.

Nun zur Reaktion selbst. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß die auf Lignin zu untersuchenden Gewebsschnitte 30 Minuten lang mit 1%iger Quecksilberazetatlösung (schwach essigsauer) im kochenden Wasserbad behandelt und hierauf nach gründlichem Wässern (6maliger Wasserwechsel und 5stündigem Stehenlassen in zirka 0,5%iger Essigsäure) in eine Mischung von je 3 ccm frisch bereiteten Ammonsulfids und Wassers + 1 Tropfen 2%iger Essigsäure übertragen werden. Hierin verblieben die Schnitte je nach ihrer Dicke 5 bis 10 Minuten, bis die eingetretene Schwarzfärbung mit bloßem Auge deutlich sichtbar ist. Das Ergebnis dieser Färbung, die auf der Bildung von Quecksilbersulfid beruht, ist nach FRIESEN folgendes: Wände der Gefäße, Bastfasern, Kork und unter Umständen das Plasma werden tief geschwärzt; schwach gefärbt werden häufig die Kollenchymwände, von denen sich dann die Mittellamellen durch intensivere Färbung deutlich abheben können. Ungefärbt bleiben Cambium, Siebröhren und stellenweise die Mittellamellen der Gefäße. Ferner teilt FRIESEN noch mit, daß bei den einzelnen Pflanzenarten Unterschiede in der Färbung auftreten, die jeweils im einzelnen festgestellt und gewertet werden müssen. Ein positiver Ausfall der Reaktion wurde ferner auch bei Braunalgen (*Fucus serratus*) und bei Flechten (*Cetraria islandica*, *Evernea* sp.) beobachtet. Diese neue Methode soll bei exakter Durchführung sehr schöne kontrastreiche Bilder ergeben, in denen „verholzte“ Wände von unverholzten einwandfrei zu unterscheiden sind. Soviel über das Wesentlichste dieser Reaktion nach den Angaben von FRIESEN.

Wir haben uns mit ihr in sehr eingehender Weise beschäftigt und dabei die verschiedensten Pflanzenobjekte in den Bereich der Untersuchung gezogen. Zunächst fiel uns auf, daß sich bei dieser Reaktion stets der Zellinhalt sehr stark anfärbt, so daß er oft als tief schwarze Masse das Zellinnere ausfüllt. An geeigneten Schnitten ließ sich leicht erkennen, daß sowohl Plasma, Kern und Plasti-

den eine hellere oder dunklere graue, graubraune, braunschwarze oder schwarze Farbe angenommen hatten; an dem Ausfall der Reaktion konnten demnach nur Eiweißstoffe beteiligt sein. Damit steht in Einklang, daß sich auch Hühnereiweiß, ebenso Schafwolle und echte Seide tief schwarz färben. Eiweißkörpern muß demnach die Fähigkeit zukommen, beträchtliche Mengen von Quecksilber festzulegen, was auch aus den Versuchen von E. TORNOW¹⁵ hervorgeht. Ein solches übereinstimmendes Verhalten von verholzten Membranen und Eiweißkörpern kann natürlich zu mannigfachen Irrtümern Veranlassung geben; zunächst bei der histochemischen Prüfung von Fasergemischen, ferner aber auch bei der Prüfung von Gewebeschnitten, bei deren Herstellung viele Zellen angeschnitten werden und die austretenden Eiweißstoffe sich über die Schnittfläche verteilen und von den Zellwänden festgehalten werden können. Schließlich sprechen manche Befunde auch dafür, daß auch sonst normalerweise in den Zellwänden Spuren von Eiweiß vorhanden sind, die natürlich auch mit entsprechenden Farbtönen reagieren können (nähere Angaben bei TUNMANN-ROSENTHALER l. c.).

Eine weitere Stoffgruppe, die das Reaktionsergebnis sehr beeinflussen und stören kann, sind die Gerbstoffe. Wir haben ihr Verhalten zuerst an Querschnitten durch die Wurzel einer *Anthurium*-Art kennen gelernt, in deren Rindenparenchym sich die bekannten Gerbstoffschläuche finden. Ihr Inhalt ist nach Ausführung der Reaktion pechschwarz geworden. An gerbstofffreien Objekten, bei denen alle Zellen Gerbstoff führen, sind dann oft überhaupt keine Details mehr zu sehen. So zeigen sich an dünnen Querschnitten durch die Borke der Kiefer Wände und Zellinhalt gleichmäßig tief schwarz und an Schnitten durch die Eichenborke heben sich nur die Steinzellennester als hellere Flecke ab, alles andere ist eine undurchsichtige schwarze Masse geworden. Da nun Gerbstoffe im Pflanzenreich überaus weit verbreitet sind, so wird man solchen Reaktionsergebnissen natürlich sehr häufig begegnen. Außer Rinden und Borken führen auch sehr viele Hölzer reichlich Gerbstoff und da kann natürlich von einer Eindeutigkeit der Reaktion schon gar keine Rede mehr sein.

¹⁵ Phytopath. Zeitschr., 4, 631 (1932).

Verholzte Membranen färben sich bei den einzelnen Pflanzen mit verschiedenem Farbton und verschiedener Intensität an; an Stengelquerschnitten von *Sambucus nigra*, *Plectranthus fruticosus*, *Piper macrophylla* u. a. heller oder dunkler graubraun, an Blattquerschnitten von *Clivia nobilis* dunkelbraun; das Holz des Flieders (*Syringa vulgaris*) färbt sich dunkler graubraun, das des Spitzahorns nur ganz zart, Fichten- und Tannenholz kräftig hellgraubraun, wobei die Mittellamellen und Zwickel etwas kräftiger hervortreten. Eichenholz zeigt dunklere und hellere Farbe, je nachdem ob Kern- oder Splintholz der Reaktion unterworfen wird; dabei muß beachtet werden, daß das Kernholz einen höheren Gerbstoffgehalt besitzt. Werden Eichenholzschnitte in Wasser gründlich ausgekocht, so fällt die Reaktion wesentlich schwächer aus, was sehr für eine Mitbeteiligung der Gerbstoffe am Reaktionsausfall spricht. Vielleicht hängt die ungemein helle Reaktionsfarbe bei Ahornholz auch damit zusammen, daß dieses Holz sehr gerbstoffarm ist *.

Werden Holzchnitte durch längere Zeit mit Eau de Javelle behandelt, so tritt infolge der Entfernung der Holzsubstanz die Phlorogucin-Salzsäure-Reaktion nur noch ganz schwach oder überhaupt nicht mehr ein. An derartig durch $2\frac{3}{4}$ Stunden mit Eau de Javelle behandelten Querschnitten durch Eichen-, Tannen- und Fichtenholz wurde nun auch die Quecksilbersulfid-Reaktion durchgeführt, mit dem Ergebnis, daß beim Eichenholz die Reaktionsfarbe gegenüber dem normalen unbehandelten Holz wesentlich heller war, beim Tannenholz war sie gleich geblieben und beim Fichtenholz nicht oder nur eine Spur heller geworden. Solche Befunde lassen sehr berechtigte Zweifel aufkommen, ob diese Reaktion denn wirklich imstande sein soll, die Holzsubstanz eindeutig anzuzeigen. Diese Zweifel wurden noch dadurch sehr verstärkt, als sich auch die Kutikula kräftig anfärbt und auch die Zellulosewände bald eine hellere, bald eine dunklere graue oder graubraune Farbe annehmen; besonders kräftig waren die Färbungen an Kollenchymzellwänden, wo sie sich gegen die Mittellamelle zu oft ganz wesentlich verstär-

* Die angegebenen Farbabstufungen und Farbtöne gelten für das mikroskopische Bild bei stärkerer Vergrößerung. Das makroskopische Aussehen eines Schnittes besagt gar nichts, denn er erscheint auch dann sehr dunkel, wenn die einzelnen Zellwände nur schwach getönt sind. Ferner können die Farbabstufungen nur bei Einlegen der Schnitte in ein stärker lichtbrechendes Medium, am besten Glycerin, richtig erkannt werden.

ken. Daß diese Färbungen irgend etwas mit Verholzung zu tun haben sollen, ist mehr als unwahrscheinlich. Gerade die Kollenchymzellwände sind mikroskopisch und mikrochemisch sehr eingehend untersucht worden und haben sich immer als reine Zellulosewände mit reichlicher Pektineinlagerung erwiesen (D. B. ANDERSON¹⁶). Eine Verholzung des Kollenchyms wäre auch in Anbetracht seiner physiologischen Bedeutung schwer vorstellbar. Viel wahrscheinlicher erscheint es uns, daß die in zellulosischen Wänden und eben auch in den Kollenchymzellwänden auftretenden Färbungen in Zusammenhang mit den Pektinstoffen zu bringen sind. Wir haben daher aus Rüben durch Kochen mit verd. Salzsäure und nachfolgender Behandlung mit verd. Ammoniak die Pektinstoffe herausgelöst und sie dann mittels Ca(OH)_2 als Kalzium-Pektat ausgefällt. Dieses wurde zur Entfernung eventueller Spuren von Kalziumkarbonat mit verd. Essigsäure wiederholt gewaschen, dann mit dest. Wasser nachgewaschen, abgesaugt und getrocknet. Nach den von FRIESEN gegebenen Vorschriften mit Quecksilberazetat und Ammonsulfid behandelt, nimmt es eine tief schwarze Farbe an. Danach wäre anzunehmen, daß an dem Zustandekommen der Färbungen in den pflanzlichen Zellwänden die dort vorhandenen Pektinstoffe in wesentlichem Maße mitbeteiligt sind. Nach den Untersuchungen von M. DEVAUX¹⁷ haben die Pektinstoffe tatsächlich die Fähigkeit, verschiedene Metallsalze zu speichern, was auch die Untersuchungen von J. KISSER und K. LETTMAYR^{18, 19, 20} deutlich gezeigt haben. Allerdings findet nach DEVAUX eine Speicherung von Quecksilber nicht statt. Eine solche bleibt aber ebenfalls mit gewissen Ausnahmen aus, wenn man zur Durchführung der Quecksilbersulfid-Färbung die Schnitte in der Kälte mit Quecksilberazetat behandelt. Diese beiden Befunde decken sich demnach vollkommen. Sie tritt erst ein, wenn die Schnitte in der Lösung durch 30 Minuten gekocht werden, wobei natürlich verschiedene Änderungen in der Struktur und im Chemismus der Membranen vor sich gehen können. Es hat uns daher auch gar nicht überrascht, daß unser aus

¹⁶ Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, **136**, 429 (1927).

¹⁷ Proc. verb. de la Soc. Linn. de Bordeaux, 1901.

¹⁸ Zeitschr. f. Pflanzenernährung, T.A., **29**, 180 (1933).

¹⁹ Ebenda, **29**, 195 (1933).

²⁰ Ebenda, **34**, 172 (1934).

Rüben isoliertes Kalziumpektat auch nach Einwirkung des Quecksilberazetates in der Kälte sich intensiv schwarz färbte, da ja dieses Pektin ein ganz anderes physikalisches Gefüge gegenüber dem natürlichen Zellwandpektin besitzt und auch in chemischer Hinsicht Veränderungen erfahren haben kann. Auf jeden Fall dürfen bei der Beurteilung der Quecksilbersulfidfärbung nach FRIESEN auch die Pektinstoffe nicht außer acht gelassen werden.

Schließlich wurden auch noch einzelne niedere Organismen geprüft. 20 μ dicke Schnitte durch den Fruchtkörper von *Fomes Hartigii*, einem holzerstörenden Baumschwamm, lassen im unbehandelten Zustand ein dichtes Geflecht braun gefärbter Hyphen erkennen. Nach Ausführung der Reaktion haben sich die Hyphen tief schwarzbraun gefärbt und der vorher durchsichtige Schnitt macht jetzt den Eindruck einer homogenen schwarzen Platte. Bei einer Alge (*Cladophora glomerata*) hatten sich die Membranen schwach bräunlich, der Zellinhalt tief braunschwarz gefärbt und bei einer Flechte (*Cladonia coccifera*) hatten die Hyphen eine hellgraubraune, die Gonidien eine dunkelschwarzbraune Farbe angenommen.

Ohne nochmals auf einzelne Details zurückkommen zu wollen, läßt sich zusammenfassend über die von FRIESEN empfohlene neue Holzreaktion mittels Quecksilberazetat und Ammonsulfid sagen, daß sie völlig unspezifisch ist und mit den verschiedensten Stoffen in Reaktion tritt, die mit Verholzung nicht das geringste zu tun haben. Sie kommt daher zum histochemischen Nachweis verholzter Zellwände nicht in Betracht. Da die verschiedensten Stoffe die Fähigkeit haben, mit Quecksilbersalzen in Reaktion zu treten oder dieselben zu speichern, so wird bei allen diesen ohne Rücksicht auf ihre chemische Natur die schwarze Quecksilbersulfid-Färbung eintreten müssen. Makrochemisch an reinen Substanzen gewonnene Reaktionen lassen sich eben nicht so ohne weiters als histochemische Reaktionen auf den Pflanzenorganismus mit seinem komplizierten chemischen und physikalischen Gefüge übertragen.

Zusammenfassung.

Der pflanzlichen Histochemie stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung, mit Hilfe derer der Nachweis von „Verholzung“

an pflanzlichen Zellwänden einwandfrei geführt werden kann (Untersuchung im ultravioletten Licht, im polarisierten Licht und im Fluoreszenzmikroskop, ferner Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, Farbstoffen und Reagentien).

Die von FRIESEN gegen die Brauchbarkeit der bewährten Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion zum Nachweis der „Verholzung“ erhobenen Bedenken und Einwände bestehen nicht zu Recht.

Die von FRIESEN zum Nachweis der „Verholzung“ empfohlene neue Reaktion mittels Quecksilberazetat und Ammonsulfid ist unspezifisch und daher für die pflanzlich-histochemischen Zwecke nicht brauchbar.

SAMMELREFERAT.

BIOGENE ELEMENTE IN DER MILCH.

Von

E. Tellmann und O. Frehden.

Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt in Wien und Pharmakognost.
Institut der Universität in Wien.

Selbst in neueren Handbüchern der Milchwirtschaft findet man als Bestandteile der Milchasche nur die in relativ größerer Menge vorhandenen Elemente (Calcium, Kalium, Natrium, Magnesium, Phosphor, Chlor und Schwefel) genannt, während als spurenweise vorkommende Bestandteile höchstens noch Eisen und Jod Erwähnung finden.

Um die Jahrhundertwende hat vor allem GABRIEL BERTRAND eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die das spurenweise Vorkommen von Elementen in Naturstoffen und die biologische Bedeutung dieser sogenannten Spurenelemente für den Aufbau des Organismus zum Thema hatten. BERTRAND unterschied hiebei zwischen den sogenannten plastischen Elementen (*elementes plastiques*) die zum Aufbau des Naturstoffes unbedingt nötig sind und den katalytischen Elementen (*elementes catalytiques*), die zwar keinen integrierenden Bestandteil des Naturstoffes bilden, deren Fehlen aber Ausfallserscheinungen zur Folge haben soll. Für letztere prägte R. WASICKY den Namen „Anorganische Vitamine“.

Nach BERTRAND erschien eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Vorkommen der sogenannten Spurenelemente in Milch sowie deren Beeinflussung durch Fütterung beschäftigten.

Die Verfasser haben es sich zunächst zur Aufgabe gemacht, an Hand der Literatur einen Überblick über die bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten zu geben. Ein Anspruch auf Vollständigkeit kann naturgemäß nicht erhoben werden, umso weniger, als in vielen Fällen — dies trifft besonders für fremdsprachige Veröffentlichungen zu — nicht die Originalarbeiten, sondern nur mehr oder weniger ausführliche und genaue Referate zur Verfügung

standen, aus denen beispielsweise die Bestimmungsmethode vielfach nicht ersichtlich war.

Die bisher erschienenen Arbeiten stammen aus den verschiedensten Weltgegenden, die meisten befassen sich nur mit einem Element, teils nur mit dessen analytischem Nachweis, teils sind auch mehr oder minder exakte Versuche angeschlossen, die den Futtereinfluß überprüfen sollen, doch stehen die meisten dieser Arbeiten zueinander in keinem Zusammenhang und bringen Teilergebnisse, die sich nicht zu einem Gesamtbild einordnen lassen.

So ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß bezüglich des Größenwertes der einzelnen Elemente bei den verschiedenen Autoren große Differenzen bestehen. Es können hierfür die verschiedenen klimatischen Einflüsse, die jahreszeitlichen Schwankungen, die unterschiedliche Fütterung, in erster Linie aber, wie die Verfasser glauben, die Verschiedenheit der angewendeten analytischen Methoden verantwortlich gemacht werden; dies umso mehr, als die bisher verwendeten Methoden vielfach unzureichend waren und die neueren mikrochemischen Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung einzelner Elemente nur in einzelnen Fällen angewendet wurden.

Für den Nachweis und die Bestimmung der einzelnen Elemente ist daher die Anwendung von Methoden geplant, welche dem heutigen Stande der Mikrochemie entsprechen. Diese Arbeiten sollen in einer späteren Veröffentlichung bekanntgegeben werden. Anschließend daran sollen Untersuchungen von Stallproben aus verschiedenen Gegenden sowie Fütterungsversuche durchgeführt werden, wodurch einerseits Schwankungen erfaßt werden sollen, die die Milch einzelner Tiere bei normaler Fütterung aufweist, andererseits die Möglichkeit erforscht werden soll, den Gehalt der Milch an einzelnen Elementen durch entsprechende Beifütterung zu beeinflussen. Schließlich sind auch noch Tierversuche geplant, bei denen die biologische Bedeutung der einzelnen Elemente studiert werden soll.

Die nachstehenden Literaturangaben umfassen einige qualitative Untersuchungen von Milchaschen auf spektrographischem Wege, sodann die quantitativen Bestimmungen nach den einzelnen Elementen in chronologischer Reihenfolge geordnet.

A. Qualitative Untersuchung der einzelnen Elemente auf spektrographischem Wege.

N. C. WRIGHT u. J. PAPISH, Science N. J. I **78** (1929); Referat: Berichte über die gesamte Physiologie Band 50, 38 (1929), heben die Bedeutung der Spurenelemente für das Pflanzenwachstum hervor, vor allem die von Bor, Mangan, Zink und Kupfer. Analoge Bestimmungen bei Tieren machen wegen der Fütterung große Schwierigkeiten. Es wurde eine Reihe von Milchaschen spektrographisch untersucht und außer den reichlich vorhandenen Elementen Ca, Mg, K, Na, P und Cl und den schon bekannten Spuren von Fe, Cu, Zn, Al, Mn und J. auch noch SiO₂, B, Ti, V, Rb, Li, Sr in Spuren gefunden.

CHR. ZBINDEN, Le Lait **11**, 113 (1931); Referat: Milchw. Lit. Ber. **48**, 156 (1931), findet Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Ti, V und Zn in Frauen- und Kuhmilch; in Frauenmilch findet er auch noch Silber. Alle genannten Metalle sind regelmäßige Bestandteile der Milch und in bestimmten Gewichtsverhältnissen darin enthalten. In ganz geringer Menge wurde zuweilen auch Germanium darin gefunden. Diese Metalle sind wahrscheinlich für die Ernährung wichtig.

H. BLUMBERG u. O. S. RASK, J. Nutrit. **6**, 285 (1933); Referat: Ber. ges. Phys. Band **74**, 250 (1933), finden in jeder Milch in großer Menge Ca, Mg, P, K, Na, sowie in Spuren Ba, B, Cu, Fe, Li, Si, Sr, Ti und Zn. Al und Mn konnten nicht nachgewiesen werden; Li und V ist in den Graphitelektroden enthalten und deshalb nicht sicher zu bestimmen.

W. F. DREA, J. Nutrit. **8**, 229 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **82**, 424 (1934) fand in Rocky Mountains ein Trinkwasser, das Spuren von Silber enthielt. Die Milch von Kühen, die mit diesem Wasser getränkt wurden, enthielt gleichfalls Silberspuren (spektrographisch nachgewiesen). Außer den schon genannten Spurenelementen fand sich im Spektrum auch Molybdän, das gleichfalls im Wasser vorkam. Der Autor konnte Mangan in Milch nicht nachweisen, obwohl es im Heu und Wasser vorkam. Fluor fand sich im Wasser, nicht aber in Heu und Milch.

N. K. DE, Indian J. med. Res. **22**, 499 (1935); Referat: Milchw. Lit. Ber. **104**, 654 (1935) berichtet über spektrographische Unter-

suchungen indischer Milcharten und findet Frauenmilch reicher an Kupfer und Eisen als andere Milchen. Kuhmilch enthält reichlich Silicium, andere Milcharten nicht. Büffelmilch ist ärmer an Eisen, Kupfer, Mangan und reich an Calcium, Magnesium und Natrium. Ziegenmilch enthält alle diese Elemente in ziemlichen Mengen.

Drei Autoren (ZBINDEN, WRIGHT und BLUMBERG) erwähnen das Vorhandensein von Kupfer, Eisen, Titan und Zink. Mangan wird von ZBINDEN und WRIGHT gefunden, von BLUMBERG und DREA nicht, obwohl letzterer sein Vorkommen im Trinkwasser und Futter besonders hervorhebt. Al wurde gleichfalls von ZBINDEN und WRIGHT gefunden, von BLUMBERG, wie dieser angibt, nicht. Vanadium wird nur von ZBINDEN und WRIGHT erwähnt, Silicium, Bor, Lithium und Strontium von WRIGHT und BLUMBERG, Silicium außerdem noch von DE. Chrom, Blei und Zinn werden nur von ZBINDEN, Jod und Rubidium nur von WRIGHT, Barium von BLUMBERG und schließlich Silber und Molybdän nur von DREA genannt. Silber wird in Frauenmilch auch von ZBINDEN gefunden, der zuweilen auch Spuren von Germanium in der Milch feststellt.

Elemente.

B. Quantitative Bestimmungen einzelner Jod.

W. RASCHE, Zs. Kind. **42**, 124 (1926); Referat: Ber. ges. Phys. Band 38. 499 (1926), verfütterte an Kühe KJ in Mengen von 0,5—1,0 g. Nach 3—4 Gaben wurde in der Milch bis 11% des verabreichten Jod gefunden. Das Kuhmilchkolostrum enthielt am ersten Tag nach der Kalbung 16,5 γ , am 4. Tage 2,5 γ in 100 ccm Milch. Ähnliche Resultate erhielt er bei Ziegenmilch. Die Jodbestimmung erfolgte nach der Methode von BLUM und GRÜTZNER.

E. MAURER u. ST. DIEZ, Biochem. Ztsch. **178**, 161 (1926); Referat: Ber. ges. Phys. **39**, 190 (1926), fand im Kolostrum bei Kuh- und menschlicher Milch einen bedeutend erhöhten Jodgehalt gegenüber normaler Milch. In 100 g Frauenmilch enthielt das Kolostrum am ersten Tage 24 γ , am zweiten Tage 12,7 γ , am 3. Tage 11,1 γ , am 4. Tage 5,4 γ , am 5. Tage 4,3 γ , am 6. Tage 2,1 γ , am 7. Tage 2,5 γ und am 8. Tage 2,9 γ . Es wird die Vermutung ausgespro-

chen, daß Jod nicht etwa wie Calcium, Magnesium und Phosphor einen als Aufbaumaterial notwendigen Stoff darstellt, doch dürfte dem Jod für die Zeit vor der Geburt eine wichtige Rolle zukommen. Die Jodbestimmung wurde kolorimetrisch ausgeführt.

B. BLEYER, *Biochem. Ztsch.* **170**, 265 (1926), findet in Kuhmilch in Deutschland in der Gegend von Dietmannsried: 30 γ Jod pro kg Milch, in der Gegend von München: 38 γ Jod pro kg Milch.

KIEFERLE, KETTNER, ZEILER und HANUSCH, *Milchw. Forsch.* **4**, 1 (1926) vertreten die Ansicht, daß jede normal gewonnene Milch Jod enthält (Stalltiere: 16—28 γ pro Liter, im Durchschnitt 24 γ pro Liter, Weidetiere 24—36 γ pro Liter im Durchschnitt 30 γ pro Liter). Die Kuhrasse ist ohne Einfluß, der Gehalt der Sammelmilch bei Grünfütter beträgt 20—36 γ pro Liter. Dem Jod kommt im Stoffwechsel der Milch eine besondere Bedeutung zu. Während der Brunst findet Erholung des Milchjodgehaltes statt. Per os zugeführtes Jod reichert die Milch an Jod an. In der Kolostralperiode erfolgt bei anfangs normalem Jodgehalt nach 18 Stunden ein plötzlicher Anstieg von 32 auf 272 γ pro Liter, dem ein rasches Absinken auf den Normalwert innerhalb 30 Stunden folgt. Bei gestörter Sekretion ist der Jodspiegel normal. Die Jodbestimmung nach der Methode FELLEBERG wird eingehend beschrieben.

M. MIETHKE und H. COURTH, *Milchw. Forsch.* **13**, 32 (1932), führen Untersuchungen über den Jodgehalt des Kolostrums bei Kühen durch und gelangen zu dem Ergebnis, daß eine deutliche Steigerung und ein schnelles Absinken der Jodkurve gegen Ende des 2. Tages auf den Normalwert (10—15 $\gamma\%$) wahrzunehmen ist. Die höchsten Jodwerte sollen im 2. und 4. Gemelk sein und 168 bis 289 $\gamma\%$ erreichen. Für ihre Höhe scheint die Länge der Trockenperiode maßgebend zu sein, doch findet während dieser keine Jodansammlung statt, es wird vielmehr eine Anregung der Milchdrüse durch den Geburtsakt zu vermehrter Jodabgabe angenommen.

M. FORBES und Mitarbeiter, *Journ. agricult. Res.* **45**, 111 (1932); Referat: C. 1932 II, 3028. Die Versuche wurden in Pennsylvania ausgeführt und ergaben, daß Jod keinen Einfluß auf Abortus hat. Die bei hohen Jodgaben gewonnene Milch hat hohen Jodgehalt und schlechten Geschmack. Kälber vertrugen 10 mg Jod auf 100 kg Gewicht, zeigten aber schlechte Freßlust und ihre Gewichtszunahme war im Verhältnis zum Höhenwachstum

gering. Bei Schweinen, Lämmern und Hühnern konnte keine Wirkung der Jodfütterung festgestellt werden.

R. C. TURNER, Proc. Soc. exper. Biol. a Med. **30**, 1401 (1933): Referat: Ber. ges. Phys. Bd. **76**, 121 (1933) schreibt über den Jodgehalt der Frauenmilch in kropffreichen Gegenden. Es gelangten insgesamt 295 Milchproben zur Untersuchung. Der Durchschnitt der Milch von 9 Frauen aus kropffreier Gegend (Detroit) ergab 14,5 ‰, von 10 Frauen aus kropffreier Gegend (Osten) 12,4 ‰. Die Schwankungen betrugen 6—23 ‰. Die Mikrojodanalyse wurde nach TURNER ausgeführt.

K. SCHARRER, W. SCHROPP u. J. SCHWEIBOLD, Biedermanns Zbl. Bd. **5**, 676 (1933): Referat: Ber. ges. Phys. Bd. **77**, 587 (1933), machen Fütterungsversuche auf jodgedüngten Weiden, und zwar einen dreijährigen Versuch auf 7 Weidekoppeln bei 20—24 Tieren. Ein günstiger Einfluß des Jod auf die Geschlechtstätigkeit war festzustellen, ebenso ein höherer Milchertrag und eine laktationsverlängernde Wirkung. Der Jodgehalt der Milch der Kontrolltiere betrug 6 ‰ mit geringen Schwankungen, der der Versuchstiere stieg stark an.

M. ZAIDA, HANFORD SUPPLEE u. WILSON, Journ. Dairy Science **17**, 771 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **85**, 262 (1934), studierten den Einfluß einer Fütterung jodierter Trockenmilch auf den Jodgehalt der Milch. Die Versuche wurden über drei Jahre an vier Orten und an über 1000 Kühen durchgeführt. Die Konzentration des aufgenommenen Jod beeinflusste die Jodabgabe in der Milch, war ihr aber nicht proportional.

HANFORD, SUPPLEE u. REMINGTON, Journ. Dairy Science **17**, 19 (1934); Referat: Milchw. Lit. Ber. **82**, 39 (1934), geben den mittleren Jodgehalt der Trockenmilch mit 35—39 ‰ an. Ferner wurden Versuche an 117 Mischmilchen aus Süd-Carolina, und zwar nach den Walzenverfahren getrocknet, durchgeführt. Die Jodbestimmung erfolgte nach der Methode KARNS-KOLNITZ (feuchte Veraschung). Es ergab sich ein mittlerer Jodgehalt von 57,2 ‰ auf Trockenmasse, und zwar in der Nähe der Küste 35,3—41,8 ‰ auf Trockenmasse, im Inneren des Landes 54,5—74,4 ‰, 9 Proben aus New York 26,5 ‰ und 6 Proben aus Wisconsin 32,2 ‰ auf Trockenmasse.

J. B. BLOM, Onderstepoort J. vet. sci. **2**, 139 (1934); Referat: Ber. ges. Physiol. **81**, 247 (1934). geben für die Milch südafrikanischer Kühe einen Jodgehalt von 1,7—8,4 γ auf 100 ccm Milch an. Nach Darreichung von 0,1 g KJ täglich stieg der Jodgehalt stark an.

A. ELMER u. W. L. RYCHLIK, Cr. Soc. Biol. Paris **117**, 530 (1934); Referat: Ber. Ges. Phys. **85**, 155 (1934). Die tägliche Jodausscheidung betrug nach Untersuchungen der Verfasser an sechs Frauen im Kolostrum am 1. Tag nach der Entbindung 1,7 bis 5,0 γ , stieg dann an und hielt sich in der Milch zwischen 20—47 γ . Der von der täglich sezernierten Kolostrum- und Milchmenge abhängige Jodgehalt betrug am 1. Tage im Kolostrum 8—45 γ , am 3. Tage 4—12 γ , und in der Milch 4—9 γ .

R. BALKS, Ztschr. f. Untersuchung der Lebensmittel Bd. **71**, 80 (1936) zeigt zuerst an Hand einer Zusammenstellung der Jodgehalte, die verschiedene Autoren für Normalmilch angeben, die große Abhängigkeit des Gehaltes von Fütterung und Klima. Der Vergleich des Jodgehaltes süddeutscher Milch (KIEFERLE und Mitarbeiter finden im Allgäu bei Winterfütterung 24 γ pro Liter, bei Weidegang 29 γ pro Liter; BLEYER findet in Milch aus Oberbayern 30—38 γ im Liter) und der Milch von Nord- und Ostseegenden (SCHARRER und SCHWAIBOLD finden auf Marsch und Halligweiden an der Nordsee: Auf Marschweiden im Sommer 46—153 γ im Liter, in Wyk im Frühjahr 60—105 γ bei Heufütterung, in Hallig im Sommer 185—240 γ Überflutungsweide) ergibt für letztere Werte von 1½- bis 8facher Höhe. Der Einfluß des Meeres macht sich hier stark geltend. Es erfolgt eine Anreicherung der Marschweiden an Jod. Dem Boden werden durch Niederschläge größere Mengen von Jod aus der Atmosphäre zugeführt und die Pflanzen nehmen mehr Jod direkt aus der Luft als im Binnenland. Der Jodgehalt von Marschheu beträgt 2136 γ pro kg (MIETHKE und SCHLAG), der von Heu aus Oberbayern 56—304 γ pro kg (BLEYER). Die Milcharten der Ostseeküste zeigen einen um 100% höheren Jodgehalt als die vom Binnenland, die der Nordseeküste einen um 200—300% höheren. Die von BALKS selbst untersuchten Proben aus Westfalen wurden alle in den Sommermonaten bei Weidegang entnommen, um für den Vergleich ähnliche Verhältnisse zu schaffen. Als Gegenüberstellung wird der

Jodgehalt der entsprechenden Weideböden angegeben. Bei 33 untersuchten Milchproben schwankt der Gehalt an Jod von 28.1—96.0 γ im Liter (Durchschnitt 52.2). Der Jodgehalt liegt um 74% höher als der von Milchproben aus dem Binnenlande und nähert sich den Werten, die in den Meeresgegenden gefunden wurden. Der Jodgehalt des Bodens läßt keine Beziehung zu dem der Milch erkennen. Da aber der Einfluß des Futters feststeht, muß auch hier die Seeluft für die stärkere Jodspeicherung der Pflanzen verantwortlich gemacht werden. Der Jodgehalt der Weidegräser wurde im Kreis Münster mit 730 γ pro kg und im Sauerland mit 824 γ pro kg festgestellt. Wahrscheinlich wird Jod von den Kühen auch durch die Atmung reichlicher aufgenommen als im Binnenland.

- LUNDE, GULBRAND und K. GLASS, Norsk. Mag. Laegevidensk 97, 377 (1936): Referat: Ber. ges. Physiol. Bd. 96, 22 (1937). Es wurde der Einfluß der Tangfütterung auf den Jodgehalt der Milch erforscht. Die Untersuchung wurde in 2 Gruppen von je 4 Kühen angestellt, die in bezug auf Milchertrag, Alter, Gewicht und Laktation einander möglichst gleich waren. Die Kühe erhielten während der Versuchszeit ein Grundfutter, bestehend aus 6.2—8.1 kg Heu, 21.5—32 kg Rüben, 1.5—2.3 kg Kraftfutter und 0.15 kg Melasse. Außerdem erhielt jede Kuh täglich 20 g Kochsalz und 35 g Mineralsalzmischung ohne Jod. Gruppe 1 erhielt neben dem Grundfutter steigende Mengen Tang in Form von Häcksel, und zwar 0.2—0.5 kg. Der Jodgehalt des Tang betrug etwas über 2000 mg pro kg. Der Gesamtjodgehalt des Futters für Gruppe 1 täglich 1023.6 mg (Grundfutter 0.5 kg Tang), für Gruppe 2 dagegen nur 23.6 mg (Grundfutter). Die Resultate waren folgende:
1. Der Milchertrag wurde durch die Tangfütterung nicht geschädigt.
 2. Eine wesentliche Erhöhung des Fettgehaltes durch Tangfütterung wurde nicht beobachtet.
 3. Der Jodgehalt der Milch, der bei Grundfutter zwischen 0.03—0.04 mg Jod pro Liter liegt, stieg durch Tangfütterung rasch bis zu 3.23 mg Jod pro Liter. Nach Aussetzen der Tangfütterung sank der Jodgehalt binnen 8 Tagen wieder zur Norm zurück. Das mit der Milch ausgeschiedene Jod war nur ein kleiner Teil der zugeführten Jodmenge (ca. 4—5%).
 4. Die Verteilung des Jod auf Fett, Eiweiß und Milchserum ist in

der Normalmilch ziemlich gleich, bei Gruppe 1 ist der Jodgehalt überall gesteigert, am stärksten im Serum, wo er jetzt 90.2% beträgt.

5. Alle Molkereiprodukte aus Gruppe 1 waren jodreicher als die entsprechenden aus Gruppe 2. Am stärksten war der Jodgehalt in der Molke, am schwächsten in der Buttermilch.

Die Angaben über den Jodgehalt der Milch sind bei verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich, doch kann als erwiesen angenommen werden, daß der Jodgehalt durch die Fütterung sehr stark beeinflußt und die Milch selbst durch Zugabe von anorganischen Jodsalzen an Jod beliebig angereichert werden kann. Bezüglich des Jodgehaltes im Kolostrum gehen alle Angaben dahin, daß dieses sowohl beim Rind als auch beim Menschen eine starke Jodanreicherung zeigt, daß jedoch in relativ kurzer Zeit wieder eine Angleichung an den Jodgehalt der Normalmilch erfolgt. Die Notwendigkeit des Jods für den Organismus wird von allen Autoren zugegeben. über die Rolle, die es beim Aufbau spielt, ist man jedoch noch nicht im Klaren.

Eisen.

SCHRODT u. HANSEN, Landw. Vers. Stat. **31**, 55 (1885); Referat: KIRCHNERS Handbuch der Milchwirtschaft 7. Aufl. S. 35 fanden in Kuhmilch an Fe_2O_3 0.11% der Asche.

FRIEDRICH, Landw. Versuchsstat. **39**, 153 (1891); Referat: TILLMANN'S Handbuch der Lebensmittelchemie gibt den Eisengehalt der Ziegenmilch mit 1.6 mg pro Liter an.

MAI, Zeitschr. f. Unt. d. Nahr. **22**, 19 (1910) ermittelte den Fe-Gehalt in Kuhmilch mit 0.14 mg Fe in 100 ccm.

SOXHLET, Münch. Med. Wochenschr. **59**, 1529 (1912); Referat KIRCHNERS Handbuch der Milchwirtschaft 7. Aufl. S. 36 gibt den Fe-Gehalt der Milch mit 0.025—0.12 mg in 100 ccm an.

F. E. NOTTBOHM u. G. DÖRR, Leb. Unt. **28**, 417 (1914).

NOTTBOHM gibt zuerst die bisher erschienene Literatur über Fe-Werte an, die wir hier zitieren wollen:

SCHWARZ	1.69 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
HAIDLER	3.7 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
MARCHAND	0.96 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
BUNGE	0.35 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
MENDES	0.58 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
ANSELM	0.12—0.15 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
ABDERHALDEN	0.31 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
FRIEDJUNG	0.17—0.37 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
GLIKIN	6.8—9.8 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
FENDLER	0.4—1.2 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
EDELSTEIN	0.04—0.10 mg Fe_2O_3 in 100 g Milch
WEBER	0.33% der Asche
TRUNZ	0.25—0.50% der Asche.

Der Eisengehalt der Kuhmilch nach NOTTBOHMS Untersuchung beträgt 0.3—0.7 mg im Liter, gegen Ende der Laktation steigt er bis 1.3 mg an. Verfütterung von Fe in organischer Bindung bringt keine Erhöhung.

M. HERPERS, Dissert. Hannover 1914; Referat: FLEISCHMANN-WEIGMANN, Lehrbuch der Milchwirtschaft 7. Aufl. S. 116 findet in Kuhmilch 0.75 mg Eisen pro Liter und behauptet, daß der Eisengehalt der Milch durch organische Eisenpräparate gesteigert werden könne.

SCHEPANG. Diss. Leipzig 1917; Referat: OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, Erg.Bd. 4—6 S. 408 bestimmte den Fe-Gehalt der Milch mit 0.05% Fe_2O_3 bezogen auf Asche.

J. KUGELMASS, Bull. de la Soc. de chim. biol. 4, 577 (1922); Referat: Ber. Ges. Phys. 24, 13 (1922) berichtet über ein Verfahren zur Mikrobestimmung des Eisens in kolloidalen Lösungen und gibt den Eisengehalt frischer Kuhmilch mit 1.2 mg im Liter an.

C. A. ELVEHJEM und Mitarbeiter, Journ. of biol. chem. Bd. 71, 255 (1927); Referat: Ber. ges. Phys. Bd. 40, 665 (1927) stellt Fütterungsversuche bei Ziegen an und findet, daß weder durch Fütterung mit eisenreichem Futter, noch durch Zugabe von Fe_2O_3 und Fe SO_4 der Eisengehalt der Ziegenmilch geändert wird, obwohl 5 mal soviel Eisen zugeführt wurde als bei Grünfütterung. Auch Kuhmilch zeigte bei Fütterung von Luzerne und Timotheeheu keinen Unterschied im Eisengehalt, obwohl der Eisengehalt

des ersteren 20 mal so hoch ist wie der des letzteren. Der Eisengehalt schwankte bei Milch einzelner Individuen um etwa 100%.

YLPPÖ ARVO, Duodecim Helsingfors **43**, S. 241 (1927), **44**, S. 291 (1928); Referat: OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, Erg.-Bd. 4—6, S. 408, Ber. ges. Physiol. **46**, 645 (1928) untersuchte Renn-tiermilch und fand in der Asche 0.012% Fe_2O_3 . In der Milch asche finnischer Frauen wurde 0.15% Fe_2O_3 , in der deutscher Frauen nur 0.06% gefunden. Die Asche betrug etwa 0.2% der Milch.

VALDEMAR HENRIQUES u. ANDREE ROCHE, Bull. Soc. chim. biol. Paris **11**, 679 (1929); Referat: Ber. ges. Phys. **52**, 255 (1929) führen Eisenuntersuchungen an Frauen- und Ziegenmilch durch. Die Eisenbestimmung erfolgte durch Veraschen mit Schwefel- und Perchlorsäure und durch Titration mit Titanichlorid. Der Eisengehalt betrug sowohl in Frauen- als auch in Ziegenmilch etwa 1 mg im Liter. Eisenzufuhr per os und intravenöse Einspritzung von Eisenlaktat erzielen keine Erhöhung des Eisengehaltes der Milch. Es besteht also keine direkte Beziehung zwischen dem Eisengehalt des Serums und der Milch.

DORLENCOURT u. CALEGAREANU, Soc. Biol. **95**, 1038 (1929); Referat: Ber. ges. Phys. **53**, 184 (1929). Nach der Methode von FOUTES u. THIVOLLE bestimmen die Autoren den Eisengehalt der Milch von 20 Frauen. Die häufigsten Werte sind 2.5—3.5 mg im Liter. Zwischen Eisengehalt und den übrigen Milchbestandteilen besteht keine Beziehung. Die Schwankungen waren ohne jede Gesetzmäßigkeit. Während der Laktationsperiode tritt keine Änderung ein. Bei täglicher Zufuhr von 200—400 mg Kalium-Ferri-tartrat per os, 10 Tage hindurch, wird, wie die Verfasser angeben, der normale Eisengehalt erhöht, und zwar von 2.1 auf 4.9 mg im Liter, und von 2.4 auf 5.4 mg pro Liter.

E. LESNE, R. CLEMENT, P. ZIZINE, Le Lait **11**, 355 (1931); Referat: Ber. ges. Phys. **60**, 49 (1931) untersuchen den Eisengehalt von Frauenmilch, sowie der Milch einiger Säugetiere. Die Bestimmung erfolgte mit Alloxanthin nach ZIZINE. Es wurden im Liter gefunden:

Frauenmilch	0.8 —1.1 mg Fe
Kuhmilch	0.9 —1.0 mg Fe
Ziegenmilch	0.85—1.1 mg Fe
Eselinmilch	0.6 —0.9 mg Fe

REIS FREDERIK KAKMAKIAN H., Journ. of biol. chem. **98**, 237 (1932); Referat: Ber. ges. Phys. **71**, 44 (1932) bestimmten den Eisengehalt von Kuhmilch und Frauenmilch. Die Milch wird mit H_2SO_4 und KClO_4 naß verascht, mit Ferrocyankali-Gummilösung auf 10 ccm aufgefüllt und gegen Standardlösung kolorimetriert. Verfasser fanden für Kuhmilch 1.4—1.5 mg Fe im Liter, für Frauenmilch 3.1—4.5 mg Fe pro Liter. Handelsmilch ergab höhere Werte.

DAVIES W. L., J. Dairy Res. **3**, 86 (1931); Referat: Milchw. Forsch. **16** (1934) führte Eisenbestimmungen an Milch und Milchprodukten durch. Er fand bei unbehandelter Frischmilch 1.5—2.4 mg, beigekühlter Milch 1.6—2.8 mg, bei pasteurisierter Milch 1.7—3.8 mg, bei sterilisierter Milch 1.6—2.8 mg Eisen im Liter, bei Käse 6—16 mg Eisen pro kg und bei Butter 1 mg Eisen pro kg.

WALLGREEN ARVID, Arch. Paed. Stockholm **12**, 153 (1932); Referat: Ber. ges. Phys. **67**, 633 (1932) bestimmte den Eisengehalt von 3 Milcharten. 17 Kuhmilchanalysen von 10 Kühen, 14 Ziegenmilchanalysen von 10 Ziegen, 42 Analysen von Frauenmilch von 13 Müttern wurden ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

Frauenmilch	0.205 bis 1.056 mg pro Liter, Mittel 0.437
Ziegenmilch	0.163 bis 0.490 mg pro Liter, Mittel 0.356
Kuhmilch	0.140 bis 0.320 mg pro Liter, Mittel 0.239

Der Eisengehalt der Frauenmilch zeigt selbst in verschiedenen Proben derselben Mutter große Schwankungen. Während derselben Mahlzeit des Säuglings bleibt die Eisenmenge praktisch konstant. Durch Verabreichung von 1 g Ferrum reductum pro Tag an stillende Mütter 12 Tage hindurch konnte der Eisengehalt der Milch nicht angereichert werden.

W. GRIMMER, Lit. Milchw. Zeitschr. **16**, 435 (1934); bestimmt den Eisengehalt von frischer Kuh- und Ziegenmilch nach bekannten Methoden und gibt ihm mit 0.5—0.6 mg Fe pro Liter an.

ROLF STUGART, Ind. Engin. Chem. analytical, Edit. **3**, 390 (1931); Referat: Milchw. Lit. Ber. **58**, 30 (1931) beschreibt eine Methode zur Eisenbestimmung, welche Störungen durch Kalk und Phosphorsäure ausschließt. Die Eisenbestimmung erfolgt als $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, welches mit Iso-Amylalkohol ausgeschüttelt und

kolorimetriert wird. Nach dieser Methode erhielt er bei 4 Milchpulvern Werte von 4.8—5.0 mg Eisen pro kg.

SUGIURA M., Journ. of Orient. Med. **20**, 6, S. 71 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **82**, 590 (1934) fand in der Kuhmilch der Mandschurei und Mongolei einen Eisengehalt von 1.689 mg %.

KRAUSS W. E. u. WASHBURN, Journ. of biol. chem. **114**, 247 (1936); Referat: Milchw. Lit. Ber. **111**, 362 (1936) bestimmen den Eisengehalt einer Sammelmilch von Jersey- und Holsteinerkühen in zwei wöchentlichen Intervallen, während eines Jahres. (Eisenbestimmung nach Methode STUGART.) Es ergab sich ein Eisengehalt von 0.34—0.53. Mittel 0.40 mg pro Liter. Die Schwankungen waren relativ gering und unabhängig von der Fütterung. Die verschiedenen Literaturangaben führen KRAUSS und WASHBURN auf die Verschiedenheit der angewendeten analytischen Methoden zurück.

Über den Eisengehalt der Milch bestehen große Unstimmigkeiten bei den verschiedenen Autoren. Wenn man von den älteren Arbeiten absieht, deren Eisenwerte vielfach geradezu grotesk anmuten, gibt SUGIURA mit 1.689 mg% (d. s. fast 17 mg im Liter) den höchsten Wert an, während der kleinste Gehalt 0.14—0.32 mg im Liter von WALLGREEN gefunden wird. Es ist unwahrscheinlich, daß der Eisengehalt der Milch in der Mongolei und Mandschurei um so viel höher liegt als in Europa. Sehr hoch sind auch die Angaben von DARVIES (1.5—2.4 mg im Liter für unbehandelte Frischmilch) und von REIS (1.4—1.5 mg im Liter).

Wenn man von diesen extremen Werten absieht, schwanken die Angaben noch von 0.3—1 mg im Liter. Die Schwankungen bei einzelnen Individuen betrugen nach ELVEHJEM ca. 100%. Auch die Werte für Frauenmilch unterliegen großen Schwankungen (0.205—1.056 bei WALLGREEN und 3.1—4.5 bei REIS). YLPPÖ findet bei finnischen Frauen den Eisengehalt $2\frac{1}{2}$ mal so hoch wie bei deutschen. Allerdings ist aus dem Referat nicht ersichtlich, wieviele Untersuchungen diesbezüglich vorgenommen wurden. Neben den verschiedenen Methoden ist als Ursache der großen Differenzen nach unserer Meinung auch der Eisengehalt der verwendeten Reagenzien anzusehen.

Über den Einfluß der Laktation liegen wenige Angaben vor. DORLENCOURT findet bei Frauenmilch keine Änderung während

der Laktation, NOTTBOHM gibt für Kuhmilch eine Erhöhung gegen Ende derselben an.

Eine Beeinflussung des Eisengehaltes der Milch durch Fütterung wird von HERPERS und DORLENCOURT behauptet, während ELVEHJEM, HENRIQUES, NOTTBOHM, WALLGREN und KRAUSS gegenteiliger Ansicht sind. Nach HENRIQUES haben auch intravenöse Einspritzungen keinen Einfluß. Diese Zusammenhänge bedürfen also noch einer Klärung.

Kupfer.

E. ROST, A. WEITZEL, zitiert nach Handbuch der Biochemie von C. OPPENHEIMER, geben den Kupferwert für Kuhmilch mit ca. 0.25 mg Cu pro kg an.

SUPPLEE u. BELLIS, Journ. of Dairy Science **5**, 455 (1922); Referat: Ber. ges. Phys. **18**, 439 (1922) zitieren als Literatur FLEURENT und LAVY, die im Liter 1.4 mg Cu, sowie BERTRAND, der 0.5 mg Cu pro kg angibt. Die Analysen der Verfasser wurden mit der Kaliumäthylxanthogenat-Methode von SCOTT und DERBY ausgeführt und ergaben 0.2—0.8 mg im Liter, im Mittel 0.52, sowohl bei Grün- wie bei Stallfütterung.

A. F. HESS, G. C. SUPPLEE u. B. BELLIS, Journ. Biol. Chem. **57**, 725 (1923); Referat: C **1924** II, 2167 ermitteln für Kuhmilch nach der Äthylxanthogenat-Methode einen Cu-Wert von 0.0004 g%. Für Frauenmilch finden sie ähnliche Werte.

QUAM G. M. u. A. HELLWIG, Journ. of Biol. Chem. **78**, 681 (1928); Referat: Ber. ges. Phys. **50**, 168 (1929). Die Anwesenheit von Kupfer in Kuhmilch ist von mehreren Forschern festgestellt, die mengenmäßigen Angaben schwanken. Die Verfasser fanden Kupfergehalt der Kuhmilch in 4 verschiedenen Staaten Amerikas fast gleich hoch, und zwar 0.52—0.60 mg im Liter. Auch Schaf- und Ziegenmilch enthielt ungefähr die gleiche Menge Kupfer.

ELVEHJEM C. A., H. STENBOCK u. E. B. HART, Journ. of Biol. Chem. **83**, 27 (1929); Referat: Ber. ges. Physiol. **52**, 568 (1929) sind der Ansicht, daß der durchschnittliche Kupfergehalt der Literatur mit 0.5 mg im Liter zu hoch ist, da bereits ein Zusatz von 0.5 mg Eisen und 0.005 mg Kupfer Hämoglobinregeneration bei

anämischen Ratten hervorruft. Es wurden Untersuchungen bei normalem Futter und bei Zusatz von Kupfersulfat durchgeführt. Die Veraschung der Proben erfolgte nicht in Porzellantiegeln, da diese Kupfer abgeben, sondern in Quarztiegeln. Die Kupferbestimmung wurde nach ELVEHJEM und LINDOW ausgeführt. Kuhmilch hat bei normaler Fütterung im Durchschnitt 0.1 mg Kupfer im Liter. Bei fünffacher Kupfermenge als Kupfersulfat konnte keine Erhöhung bemerkt werden. Milch von 13 Orten zeigt annähernd denselben Kupfergehalt. Der Kupfergehalt von Ziegenmilch ist der gleiche, eine Zugabe von 25—50 mg Kupfer zum Futter ruft keine Steigerung hervor.

ZONDECK u. BANDMANN, Klin. Wschrift, II, 1528 (1931); Referat: Ber. ges. Phys. **64**, 256 (1931) bestimmten den Kupfergehalt in 8 Frauen- und 90 Kuhmilchproben nach der Methode WARBURG (beruht auf oxydationskatalytischer Wirkung des Cu). Es wurde frische Milch und Asche untersucht. Der Kupfergehalt der Frauenmilch wurde 3 mal so hoch gefunden wie der der Kuhmilch, und zwar in Frauenmilch 0.5—0.6 mg im Liter, in Kuhmilch 0.15 bis 0.20 mg im Liter. Eine Abhängigkeit von Laktation und Nahrung konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird für künstlich ernährte Säuglinge Kupferprophylaxe empfohlen.

N. G. SCHMIDER, Journ. New-England, War Works Assoc. **44**, 485 (1930); zitiert nach: TILLMANN'S Handbuch der Lebensmittelchemie, findet in Kuhmilch 1.6 mg Cu.

ZBINDEN CHR., Le Lait **12**, 481 (1932); Referat: Ber. ges. Phys. **69**, 462 (1932) beschreibt ein Verfahren zur Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege. Nachstehende Kupferwerte wurden gefunden:

Frauenmilch	0.6 mg im Liter
Ziegenmilch	0.45 mg im Liter
Kuhmilch (frisch)	0.51—0.56 mg im Liter
Kuhmilch (past.)	0.83—0.90 mg im Liter

Bei Kuhmilch konnten jahreszeitliche Schwankungen beobachtet werden, und zwar waren die Kupferwerte im Sommer höher.

COLIN G. FINK und Mitarbeiter, Journ. Dairy Science **15**, 72 (1932); Referat: C. **1932** I 2107 geben den natürlichen Kupfergehalt der Milch mit 0.3—0.7 pro Millionen an (das ist 0.3—0.7 mg pro kg).

DAVIES W. L., Journ. Dairy Res. **3**, 86 (1931); Referat: Milchw. Forsch. **16** (1934) bestimmte Kupferwerte nach 3 verschiedenen Mikromethoden und zwar, wie er angibt, bis 0.01 mg genau. Kupfer und Eisen wurden in gleicher Asche bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte: Unbehandelte Frischmilch 0.15—0.65 mg Cu pro Liter, gekühlte Milch 0.2—0.95, pasteurisierte Milch 0.6—1.3, sterilisierte Milch 0.4—1.2 mg Cu pro Liter. Der Mindestgehalt an Kupfer, der in Milch noch öligen Geschmack hervorruft, beträgt 1.5 mg im Liter. Käse enthält 0.6—2.1 mg Cu im kg, bei Verwendung von kupfernem Material bis 18 mg, der Kupfergehalt der Butter beträgt 0.5 mg pro kg.

F. REMY, Zt. Leb.-Unt. **64**, 545 (1932).

Mittlerer Cu-Gehalt für Kuhmilch 0.13%

Mittlerer Cu-Gehalt für Frauenmilch 0.14%

Mittlerer Cu-Gehalt für Ziegenmilch 0.09%

LILIAN W. CONN u. Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 15 (1934); Referat: C. 1935 II. 2303, bezeichnen das Natriumdiäthylthiocarbaminat als geeignetstes Reagens zur Bestimmung kleiner Kupfermengen. Sie finden für reine Rohmilch (18 Proben) 0.051—0.132 mg pro kg, im Mittel 0.077; für pasteur. Milch (7 Proben) 0.088—0.741 mg pro kg; für Trockenmilch (5 Proben) 1.37—17.15 mg pro kg.

W. GRIMMER, Milchw. Forsch. **16**, 435 (1934) findet in Kuh- und Ziegenmilch 0.2—0.3 mg Cu.

BRISKAS S. B., Ref.: Path. comp. e Hyg. gen. **34**, 1783 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **85**, 309 (1934), durch ausschließliche Milchnahrung wird bei jungen Ratten Anämie hervorgerufen. Ein Tropfen 0.2%ige Cu-SO₄-Lösung ist gleich 0.02 mg Cu, bewirkt Besserung der Anämie in einer Woche. Ein Tropfen 0.8%ige Cu-SO₄-Lösung ist gleich 0.1 mg Cu, gibt klinisch normalen Zustand.

GRENDEL, Milchw. Forsch. 12, Heft 1—2, 19 (1932), in der Kinderklinik Leiden wurden gebräuchliche Nahrungsmittel mit 0.2%iger Lösung von Natriumdiäthylthiocarbaminatreagens nach CALLAN-HENDERSON geprüft. Für Ziegenmilch wurde 0.15 mg Cu im Liter entsprechend ELVEHJEM gefunden. Die Tageskupferration 6—12-jähriger Kinder berechnet sich zu 0.5—1.0 mg Cu, für Erwachsene liegt sie höher. Resorbiertes Kupfer häuft sich vor allen in der Leber an.

A. WEICH u. R. BAUER, Fortschritte der Landwirtschaft Nr. 1, 7 (1932), fanden den Cu-Gehalt normaler Milch elektrolytisch bestimmt zu 0.37 mg im Liter.

SUGIURA M., Journ. of Orient. Med. **20**, Nr. 6, 71 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **82**, 590 (1934), findet bei Kühen aus der Mongolei und Mandschurei einen Kupferwert von 0.134 mg%.

LASBY H. A. u. L. S. PALMER, J. Dairy Science **18**, 181 (1935); Referat: Ber. ges. Phys. **90**, 545 (1935), fanden bei Fütterung mit pasteurisierter Handelsmilch eine geringere Anämie bei Ratten, als mit roher, bzw. im Laboratorium sterilisierter Milch. Die Ursache liegt, wie die Verfasser vermuten, in einem höheren Kupfergehalt der pasteurisierten Milch.

BROCK u. L. K. WOLFF, Acta brevia **5**, 80, 1935 Utrecht; Referat: Ber. ges. Phys. **93**, 270 (1935), geben den Cu-Gehalt der Milch von Weidekühen mit 15—50 γ im Liter an (Mittel 26 γ), von Stallkühen mit 15—51 γ , Mittel 30 γ , während die Marktmilch 100 bis 200 γ im Liter hat. Jahreszeit und Fütterung haben keinen Einfluß auf den Kupfergehalt. Ein Kolostrum mit 160 γ Cu ging nach sechs Wochen auf den normalen Gehalt zurück. CuSO_4 als Futterzusatz brachte keine Änderung des Kupfergehaltes. Den Kupfergehalt der Frauenmilch geben die Verfasser mit 0.455 mg im Liter an.

G. SCHWARZ u. O. FISCHER, Milchw. Forsch. **18**, 196 (1936), führten Kupferbestimmungen in Milch und Milchprodukten durch. Die Bestimmung erfolgte mit Dithizon nach nasser Veraschung von 50—100 ccm Milch mit H_2SO_4 und HNO_3 . In pasteurisierter Milch wurde 0.55—1.43 mg Cu pro Liter gefunden. Eine Kupferbestimmung in frischer Milch erfolgte nicht.

KRAUSS W. E. u. WASHBURN, J. biol. chem. **114**, 247 (1936); Referat: Milchw. Lit.-Ber. **111**, 362 (1936). Es wurde die Milch von Jersey- und Holsteinerkühen während eines Jahres in zwei wöchentlichen Intervallen auf Kupfer untersucht. Die Untersuchung wurde nach CALLAN HENDERSON (J. A. R. Analyst **54**, 650 [1929]) vorgenommen und ergab einen Kupfergehalt von 0.14 bis 0.19, Durchschnitt 0.16 mg im Liter.

W. LIEBSCHER, Die Landeskultur Nr. 10 (1936), führte Fütterungsversuche mit *Polvere verderame*, einem italienischen Präparat, welches nach einer durchgeführten Analyse 39.5% Cu enthielt,

durch. Das eingesäuerte Versuchsfutter enthielt durchschnittlich 96.5 mg Cu pro kg frischer Substanz. Die Aufnahme an Kupfer je 100 kg Lebendgewicht und Tag schwankte von 0.32—0.63 g. In 41 Tagen erhielt eine Kuh insgesamt 108 g Cu. Eine Beeinflussung des Kupfergehaltes der Milch erfolgte nicht. Der Kupfergehalt in der Milch der Versuchskühe wurde während der einzelnen Abschnitte stets mit 0.25 mg Cu im Liter ermittelt. Die analoge Untersuchung der Milch der Kontrollkühe ergab die gleichen Werte. Die Cu-Bestimmung erfolgte nach der Methode ELVEHJEM und LINDOW.

VELICH ALOIS u. PETR. SEVCENKO, Cas. lek. cesk. 41—46 (1936): Referat: Ber. ges. Phys. 94, 297 (1936), untersuchen den Kupfergehalt des Kolostrums und der Muttermilch mit Hilfe der von HEYROVSKY angegebenen mikropolarographischen Methode. Zur Untersuchung gelangten Kolostra von Schwangeren und Milch von 20 Müttern. Der Kupfergehalt des Kolostrums ein bis zwei Tage nach der Geburt betrug 0.00025—0.00062%. Der Kupfergehalt der Milch der Wöchnerinnen zeigt, trotz gleicher Ernährung, große Schwankungen, so daß vom Normalwert nicht gesprochen werden kann. Alter der Mutter und Laktationsdauer sind ohne Einfluß. Nach Ansicht der Verfasser stehen Kupfergehalte der Muttermilch und Anämie des Säuglings in keinem Zusammenhang.

Die Literaturangaben über den Kupfergehalt der Milch zeigen ebensolche Schwankungen wie die Angaben über den Jod-, bzw. den Eisengehalt. Die Angabe von HESS (Referat mit 0.0004 g% = 4 mg im Liter) dürfte ein Rechenfehler sein und 0.4 mg im Liter bedeuten, da sein Mitarbeiter SUPPLEE ein Jahr vorher nach der gleichen Methode 0.2—0.8, Mittel 0.25 mg im Liter verzeichnete. Die höchsten Angaben bleiben somit die von FLEURENT mit 1.4 mg, REMY mit 1.3 und SUGIURA mit 1.34 mg im Liter. Viel zu niedrig scheinen uns hingegen die Werte von BROCK und WOLFF zu sein, die 26, resp. 30 γ gefunden haben, wobei die Methode aus dem Referat leider nicht ersichtlich ist. Die gleichen Autoren geben für Frauenmilch ein Resultat an, das etwa 15mal so hoch liegt. Bei ZONDEK ist der Kupferwert dreimal so hoch als bei Kuhmilch, während bei ZBINDEN die Werte für Frauenmilch und Kuhmilch einander ungefähr gleichen, obwohl die Angaben der Autoren be-

züglich der Höhe stark differieren. Von den angewendeten Methoden ist nur die mit Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung von mehreren Forschern ausgeführt worden und die mit dieser Methode erzielten Werte sind einander ähnlich, jedoch niedriger als die der meisten anderen Methoden.

Bezüglich der Schwankungsbreite bei einzelnen Individuen läßt sich sagen, daß sie in einigen Arbeiten mit mehreren 100%, an anderen wieder als ziemlich gering (10—20%) angegeben ist. Schwankungen, bedingt durch Laktation, wurden nirgends erwähnt; über ein Kolostrum schreiben nur BROCK und WOLFF, daß es einen höheren Kupfergehalt als Milch aufweist, der jedoch nach sechs Wochen auf den normalen Gehalt zurückgeht.

Ein Futtereinfluß wurde nirgends bemerkt, einige Versuche über Beifütterung von Kupfer (in anorganischer Form) brachte nirgends eine Anreicherung der Milch an Kupfer. Über Verfütterung von organischen Kupferpräparaten wurde nicht berichtet, so daß diese Frage zur Beantwortung noch offen bleibt.

Zink.

E. ROST u. WEITZEL. Arb. Reichsgesundheitsamt **51**, 494 (1919); Referat: TILLMANN'S Handbuch der Lebensmittelchemie, fanden in Kuhmilch, die direkt aus dem Euter stammte, einen Zn-Wert von 3.9 mg im Liter, in Ziegenmilch 2.3 mg.

S. GIAJA. Lit. C. R. **170**, 906 (1920), zitiert nach OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, S. 24, gibt den Zn-Gehalt der Frauenmilch mit 1.3 mg im Liter an.

MASAYOSHI SATO u. KIICHI MURATA. Journ. of Dairy Science **15**, 451 (1932); Referat: Milchw. Lit.-Ber. **69**. 915 (1932). Die Bestimmung des Zn erfolgte nach BIRKNER (nephelometrisch) unter Abscheidung des störenden Fe und Mn. Es wurde der Zn-Gehalt von Frauen-, Kuh- und Schafmilch während der Laktationsperiode untersucht. Gefunden wurde:

Frauenmilch	1.00— 7.40 mg im Liter
Kuhmilch	1.72—18.66 mg im Liter
Schafmilch	1.92—14.72 mg im Liter

Der Zn-Gehalt ist im Kolostrum recht hoch, nimmt dann stark ab, bleibt in der Mitte konstant, um gegen Ende der Laktation wieder anzusteigen.

GHIGLIOTTO, H. S. Kind. **24**, 263 (1923) gibt für Kuhmilch einen Durchschnitt von 2 mg Zn im Liter an.

KOGA AKIZUMI, Keijo J. Med. **5**, 106 (1934); Referat: Ber. ges. Phys. **82**, 590 (1934), stellt fest, daß der Zinkgehalt im Kolostrum ein sehr hoher ist. In Frauenmilch wurde während der Laktation des ersten Jahres etwa 2 mg (1.4—2.1) im Liter gefunden. Der Zinkgehalt der Kuhmilch beträgt 3.4—3.6, der der Ziegenmilch 2.6—4.2 mg im Liter.

BROCK u. WOLFF, Acta brevia, **5**, 80 (1935) Utrecht; Referat: Ber. ges. Phys. **93**, 270 (1935). Der Zn-Gehalt der Kuhmilch wird mit 1.94—4.96, im Mittel 3.43 mg im Liter angegeben. Er soll zu Beginn der Weideperiode niedrig, gegen Ende höher sein. Die individuellen Schwankungen werden als sehr groß angegeben, der Futtereinfluß als unbedeutend. Fütterung von Zinksulfat soll den Zinkgehalt der Milch nicht ändern. Der Zinkgehalt der Frauenmilch wird mit 3.5 mg im Liter angegeben.

Die Zinkwerte verschiedener Forscher zeigen im allgemeinen recht gute Übereinstimmung. Auffallend sind nur die großen Schwankungen, die SATO angibt; doch dürften sich die von ihm gefundenen hohen Werte nur auf die Kolostra beziehen. Der Zinkgehalt des Kolostrums wird von allen Autoren als erhöht angegeben. Die Angaben über Futtereinfluß sind sehr spärlich, doch soll dieser, falls überhaupt vorhanden, gering sein.

M a n g a n.

NÖCKMANN, Molkereizeitung Hildesheim, 1914, Nr. 23; Referat: Milchw. Zentralbl. 1918, S. 51, findet als Mangangehalt der Kuhmilch 0.004—0.005 mg in 100 cem. Er steigt in Ausnahmefällen bis 0.010 und 0.015 mg an. Durch manganhaltiges Trinkwasser konnte eine Erhöhung nicht beobachtet werden.

R. KEMMERER u. W. H. TODD, Journ. biol. chem. **94**, 317 (1931); Referat: C. **1932** I 702. Der Mangangehalt der normalen Kuhmilch beträgt 0.03 mg im Liter und wird durch fünffache Menge des Normalmangangehaltes im Futter nicht erhöht. Ziegenmilch hat bei normaler Fütterung 0.082 mg im Liter, 5—10fache Menge Mangan bewirkt nur geringe Er-

höhung. Durch Fütterungsversuche an Mäusen wurde festgestellt, daß Mangan einen günstigen Einfluß auf das Wachstum hat.

BÜTTNER u. MIERMEISTER, Z. f. Leb.-Unt. **65**, 644 (1933) führten Manganuntersuchungen an Berliner und westfälischer Milch durch. Die Manganbestimmung wurde nach TILLMANNS und MILDNER ausgeführt, bei ganz kleinen Mengen mit dem von TILLMANNS angegebenen Verstärkungsreagens, in besonderen Versuchen wurde zu je 100 ccm Milch 0.01 und 0.05 mg Mangan (als $K Mn O_4$) zugefügt und wieder gefunden. In je 100 g Kuhmilch fanden sich an Mn als Mn_2O_3 :

a) Berliner Kuhmilch		b) Westfälische Milch	
I. Sammelmilch	0.0144 mg	3 Kühe à	0.008 mg
II. Sammelmilch	0.0144 mg	1 Kuh à	0.029 mg
III. Sammelmilch	0.0173 mg	1 Kuh à	0.031 mg (Kolostrum)
IV. Stallprobe	0.0173 mg		
V. Stallprobe	0.0058 mg		

Die Befunde stimmen, wie die Verfasser angeben, mit denen von N. B. RICHARDS (Biochem. Journ. **24**, 1572 [1930]) überein, welche in vier verschiedenen Proben 0.0115—0.0144 mg Mn_2O_3 in 100 g finden. Im Kolostrum fand sich:

	Kuh I	Kuh II	Kuh III
Gemelk I	0.0202	0.0144	0.0259
Gemelk II	0.0144	0.0115	0.0173
Gemelk III	0.0202	0.0115	0.0086

A. BROCK u. WOLFF, Acta brevia **5**, 80 (1935), Utrecht; Referat: Ber. ges. Phys. **93**, 270 (1935). Der Mangangehalt soll im Mittel 10 γ im Liter betragen, nach Fütterung mit Rübenpülpe und Tulpenzwiebeln 30 γ im Liter, im Kolostrum 7 γ im Liter. Nach den Fütterungsversuchen hat organisch gebundenes Mn einen viel größeren Einfluß auf den Mangangehalt der Milch als anorganisches. Eine Beigabe von 3 g $Mn Cl_2$ täglich blieb ohne Einfluß, eine solche von 4 g erhöhte den Mangangehalt auf 18 γ , eine auf 7 g auf 20 γ . Der Mangangehalt von Frauenmilch soll 0.007 mg im Liter betragen.

Bei spektrographischen Untersuchungen von Milch heben zwei

Autoren (BLUMBERG und DREA), unabhängig voneinander, besonders hervor, daß sie Mangan nicht nachzuweisen vermochten. Trotzdem scheint sein Vorkommen in Kuhmilch durch eine Reihe von Forschungen sichergestellt. Eine andere Frage wäre die, ob es zu den regelmäßigen und lebensnotwendigen Begleitstoffen der Milch zu rechnen ist. Die Literaturangaben über Manganwerte differieren bei den verschiedenen Autoren ziemlich stark. Das mengenmäßige Vorkommen in normaler Kuhmilch geben KEMMERER und SATO übereinstimmend mit 30 γ Mn im Liter an, BROCK fand nur 10 γ , während RICHARDS 115—144 und BÜTTNER 58 bis 173 γ Mn_2O_3 im Liter nachgewiesen haben. Den Mangangehalt des Kolostrums fand SATO stark erhöht, BÜTTNER im geringen Maße. nach BROCK erscheint er sogar erniedrigt. Der Einfluß von organischen Manganverbindungen im Futter erhöht nach BROCK'S Ansicht den Mangangehalt der Milch, während KEMMERER einen Einfluß in Abrede stellt. KEMMERER will an Versuchstieren die Notwendigkeit des Mangans für den Organismus erforscht haben.

Die Angaben über den Mangangehalt von Frauen-, Ziegen- und Schafmilch sind nur vereinzelt und lassen daher keine Vergleiche zu.

Silber.

CHR. ZBINDEN, *Le Lait*, **11**, 113 (1931); Referat: *Milchw. Lit.-Ber.* **48**, 156 (1931), findet auf spektrographischem Wege in der Frauenmilch Ag, in der Kuhmilch nicht.

DREA W. F., *J. Nutrit.* **8**, 229 (1934); Referat: *Ber. ges. Phys.* **82**, 424 (1934). stellt in einem Trinkwasser Spuren von Silber fest. In Milch von Kühen, die mit diesem Wasser getränkt wurden, konnte Ag spektrographisch gleichfalls nachgewiesen werden.

Silber in der Milch erweist sich hier als zufälliger Bestandteil, der vom Trinkwasser in die Milch gelangt. Von ZBINDEN wurde es in Kuhmilch nicht gefunden, sondern nur in Frauenmilch, wo es vermutlich durch Verwendung silberner Eßbestecke dem Körper zugeführt wurde.

Silizium.

DE N. K., *Indian J. med. Res.* **22**, 499; Referat: *Milch. Lit.-Ber.* **104**, 654 (1935), fand bei Untersuchungen indischer Milcharten in Kuhmilch reichlich Silizium, in anderen Milcharten hingegen nicht.

KETTMANN OSKAR, *Milchw. Forsch.* **5**, 73 (1927) beschreibt eine Methode zur Siliziumbestimmung. Es wurde in 26 Milchproben SiO_2 bestimmt und Schwankungen von 1.2—4.0 mg im Liter festgestellt. Der häufigste Wert war 1.6 mg. Der Futtereinfluß ist ein großer; je reicher das Futter an SiO_2 ist, desto reicher ist auch die Milch. Der SiO_2 -Gehalt der Pflanze hängt wieder stark von dem des Bodens ab, doch muß das SiO_2 in für Pflanzen leicht aufnehmbarer Form im Boden enthalten sein. Das Kolostrum ist an SiO_2 reicher, nach sechs Tagen sinkt der Gehalt auf die Norm, um dann (gleiches Futter vorausgesetzt) konstant zu bleiben. Rasse hat keinen Einfluß. Bei euterkranken Kühen sinkt der SiO_2 -Gehalt herab. Es wurde in einem Fall 0.4 mg im Liter gefunden.

A l u m i n i u m.

K. B. LEHMANN, *Archiv f. Hygiene* **106**, 309 (1931); Referat: *Milchw. Lit.-Ber.* **57**, 752 (1931), bestimmte Aluminium in Kuhmilch nach der Oxychinolinmethode von BERG und fand einen Wert von 0.19 mg%.

E. E. SMITH, New-York PAUL B. HERBER 1928; Referat: TILLMANN'S Handbuch der Lebensmittelchemie, fand im Liter 1.5 bis 2.4 mg Al.

Im Spektrum der Milchasche wurde Al von mehreren Autoren qualitativ nachgewiesen. während BLUMBERG es nicht vorfand.

B l e i.

J. GANGL u. E. LIEDL, *Mikrochemie*, MOLISCH-Festschrift 1936, S. 147, arbeiteten eine Methode zur kolorimetrischen Pb-Bestimmung mittels Dithizon in Milch aus und geben den Pb-Wert für in Glasgefäße ermolkene Stallproben mit Spuren bis 24 γ im Liter an.

Eigene Untersuchungen nach derselben Methode ergaben durchaus ähnliche Werte. Unter fünf Stallprobenmilchen ergaben sich Pb-Werte von 15, 7.5 und 5 γ im Liter, während bei zwei Milchen kaum meßbare Mengen gefunden wurden.

B o r.

BERTRAND u. Mitarbeiter, C. R. **156**, 246 (1913); zitiert nach OPPENHEIMER. Handbuch der Biochemie, geben den Borgehalt der Kuhmilch mit 0.2, den der Frauenmilch mit 0.08, sowie den der Eselinnenmilch mit 0.1 mg im Liter an.

Q u e c k s i l b e r.

BORINSKI, Klin. Wochenschr. 1931, 149; zitiert nach TILLMANNS Handbuch der Lebensmittelchemie, fand 0.16 und 0.3 mg Hg im Liter Kuhmilch.

A r s e n.

TH. VON FELLENBERG. Biochem. Zeitschr. 1930, 300; zitiert nach TILLMANNS Handbuch der Lebensmittelchemie, bestimmte den As-Gehalt der Milch mit 23 γ /Liter.

E. B. FORBES und Mitarbeiter, Journ. biol. chem. **52**, 281 (1932); konnten bei Gaben von 0.287 g As in FOWLER'scher Lösung pro Tag kein As in der Milch nachweisen.

A. GAUTIER, Bull. Soc. Chim. France **29**, 912; zitiert nach C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, S. 15, fand in Kuhmilch Arsen, und zwar 0.0007 mg in 100 g Milch.

F l u o r.

KONSTANTINI ALDO, Biochimica e Ter. sper. 1934, 337, berichtet über Versuche mit Fluorfütterung an Ziegen. Es wurden täglich 1—1.5 g NaF mit Sonde verabreicht. Der Milchertrag ging von 600 auf wenige Kubikzentimeter zurück, die Reaktion der Milch von leicht alkalisch auf leicht sauer. Reaktionen auf Fluor mittels der Korrosionsmethode mit konz. H_2SO_4 ergaben für normale Milch die Abwesenheit von Fluor, während in der Milch der mit Na F gefütterten Tiere 0.001 g Fluor in 100 ccm Milch gefunden wurde.

Anschließend an die Literaturberichte geben wir noch einen Überblick über die Schwankungen im Gehalt der einzelnen Elemente, soweit sie von einer größeren Anzahl von Autoren bestimmt wurden.

Die Schwankungen beim Jod sind restlos erklärt durch den starken Einfluß der Fütterung auf den Jodgehalt der Milch, die des Eisens bewegen sich von 0.14—16.89 mg im Liter, wobei einige noch bedeutend höhere Angaben älterer Autoren vernachlässigt wurden. Kupfer wurde von 0.026—1.4 mg im Liter gefunden, Zink von 1.3—18.66 mg im Liter, wobei letzterer Wert sich allerdings nur auf Kolostra beziehen dürfte; der Mangangehalt schließlich schwankte von 5—173 γ .

Obige große Differenzen zeigen deutlich, wie sehr diese Fragen noch der Klärung bedürfen.

Die Verfasser haben Versuche unternommen, einzelne der sogenannten Spurenelemente mittels des Polarographen nach LEIBOLD zu ermitteln. Die Untersuchungen wurden teils an der Landw. chem. Bundesversuchsanstalt, teils am 1. Chem. Institut der Universität Wien durchgeführt und ergaben für Zink bei neun Milchproben (Mischmilchen und Einzelgemelke normalmelkender Kühe) Werte von 1.3—2.1 mg im Liter, während die Bestimmungen von Kupfer und Mangan vorläufig noch keine befriedigende Zahlen ergaben.

Derzeit werden Mikromethoden für die Elemente Aluminium, Kupfer, Mangan und Zink ausgearbeitet. Diese Arbeit steht vor dem Abschluß und es wird darüber an anderer Stelle berichtet werden.

MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS ETC.

MICROCHEMICAL SECTION AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Dallas, Texas, April 18 to 22, 1938

W. R. KIRNER, Chairman
L. P. HALLETT, Secretary
C. H. RICHTER, Local Assistant

Wednesday Morning

9:00 — 1. **Introductory Remarks.** W. R. KIRNER, Carnegie Institute of Technology.

9:10 — 2. **Improved Absorption Apparatus for the Carbon-Hydrogen Analysis.**
I. B. JOHNS, Iowa State College.

New absorption tubes for the C-H analysis have been developed that are made of Pyrex glass and are closed by small ball valves enclosed within the tubes at each end. Rotating the tubes 180° from the closed position allows the balls to fall away slightly from their seats against the outer walls of the tubes. In this position the resistance to air flow is negligible.

The absorbents used are ascarite and anhydrous calcium sulfate. The preparation of the calcium sulfate granules is described. The advantages of anhydrous calcium sulfate over calcium chloride are: first, its greater effectiveness; second, the fact that it never becomes wet and consequently never clogs the tubes; and third, the ease with which it can be regenerated.

A method of wiping the absorption tubes is described which eliminates the electrification so easily developed on Pyrex glass.

9:30 — 3. **A new Type of Semi-Micro Fractionating Column.** SHERMAN D. LESESNE and H. L. LOCHTE, University of Texas.

A new type of fractionating column combining high efficiency with low tendency to slugging and large per cent through put per hour is described. The column proper consists of 6-mm. inner diameter tubing in which a 4-mm. metal band is hung and rotated at about 1000 r.p.m.

9:50 — 4. **The Microscopical Determination of Potassium.** HAROLD A. FREDIANI, Louisiana State University.

The use of naphthol-yellow-S as a reagent for the microscopical determination of potassium has been investigated. Potassium yields with the reagent solution characteristically needle-like fibers appearing either singly or in clumps. Ammonium, cesium, lithium, magnesium, and sodium ions do not react with the reagent to form insoluble crystalline salts. Cupric, lead, rubidium, and silver ions form precipitates that may mask the presence of potassium. The

minimum potassium ion concentration required for a suitable test is 7.5 mg. per ml.

It is further believed that the reagent may be used advantageously in the distinction between rubidium and cesium.

10:05 — 5. **Profile Angular Constants in the Conclusive Identification of Substances. II. I Octagons of Cinchophen Hydrochloride Hydrate and $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.** ARTHUR C. SHEAD, University of Oklahoma.

Further direct experiments on an essentially two-dimensional system of crystallography, adapted to the special needs of analytical chemistry, tend to strengthen the theory that profile angular constants measured, in order, on plane geometrical forms, particularly the octagon, of special types of flat tabular crystals, produced by known reagents under controlled conditions as previously specified by SHEAD [SHEAD, A. C., Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 496 (1937)], are of distinct diagnostic value when considered in the same category as other physical constants and used with them, as well as with chemical corroboration, in the identification of substances. Ordinarily, the octagon is the most complex form encountered in actual practice, and the directions of its sides fix, positively, the patterns of all simpler related crystalline forms which are thus easily derived from the octagon by the prolongation of certain of its sides, in the given plane thus established.

Among other forms, the octagons of cinchophen (2-phenyl, 4-carboxy quinoline) hydrochloride hydrate, and silver dichromate were prepared and measured in order. The first deposited on spontaneous cooling from hot concentrated HCl to which a small amount of water was added, if necessary to produce a suitable crystalline hydrate. If colloidal trichites form, the solution is reheated until these just dissolve. The second compound was crystallized from a hot 1:1 HNO_3 solution in which AgNO_3 and excess CrO_3 interact. The subsided crystals are washed by decantation with alcohol to remove excess CrO_3 .

Octagon

I Angles	A	B	C	D	E	F	G	H	Sum
Cincho-									
phen HCl	128.9	142.8	141.3	126.8	128.8	143.3	141.3	125.8	1079.00
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	136.5	135.1	133.9	134.9	136.1	134.6	133.8	134.7	1079.60

Roughly approximated, the precision is $\frac{\text{Theoretical Sum}-\text{Actual Sum.}}{\text{Number of Angles}}$

BROWN [REICHERT, E. T., and BROWN, A. P., Publication No. 116, Carnegie Inst. of Wash., p. 145] discusses precision at length and gives a figure of ten minutes, 10'.

10:25 — 6. **A new Microchemical Method for the Determination of Sulfur in Organic Compounds.** E. W. D. HUFFMAN, University of Colorado

When the oxides of sulfur, in the presence of oxygen, are brought in contact with silver at temperatures around 400° C. silver sulfate is formed. On the basis of this reaction with a subsequent electrometric determination of

the silver from the silver sulfate, a new micromethod for the determination of sulfur has been devised. The factor is, S:2 Ag.

The organic compound may contain nitrogen as well as O, H, C, S. It is burned in a slow stream of oxygen over platinum contacts. The silver is used in the form of small dense beads of about 1-mm. diameter. These are placed in the tube in boats made of 80-mesh platinum gauze.

Ammonium hydroxide (1:1) is used as the solvent for the silver sulfate. Small amounts of acetic acid and acetonitrile are added to the washings and the silver is electroplated on a platinum gauze electrode.

The details of the apparatus and procedure and a discussion of the errors in the method are given.

10:50 — 7. **The Mechanism of the Absorption of Oxides of Nitrogen by Lead Peroxide in Microcombustion.** W. R. KIRNER, Carnegie Institute of Technology.

To determine the mechanism of the absorption of oxides of nitrogen by lead peroxide a quantitative study has been made of the reaction of nitric oxide, and also nitrogen dioxide, with lead peroxide under conditions similar to those existing in catalytic microcombustions. This was done in the first case by sweeping a known weight of nitric oxide mixed with nitrogen through a heated combustion tube, containing only a palladium-asbestos catalyst filling, and then through a weighed microabsorption tube filled with lead peroxide and maintained at a temperature of 185° C. In the second case the nitric oxide was swept through the apparatus with oxygen; the nitrogen dioxide formed then passed through the heated combustion tube and into the absorption tube. After each passage the increase in weight of the absorption tube was determined.

In the nitric oxide experiments it was found that the weight of nitric oxide absorbed in succeeding experiments gradually increased up to a practically constant value which was finally about 65 per cent of that added. In the nitrogen dioxide experiments a practically constant weight was absorbed in all experiments which corresponded to about 85 per cent of that added. Hypotheses are advanced to explain the respective behavior of these gases under the given conditions.

On the basis of these experiments, equations are suggested for the mechanism of absorption of these oxides of nitrogen by lead peroxide and the present results are compared with those obtained by previous investigators who have studied these reactions. The apparatus used will be illustrated and the data presented in tabular form.

11:10 — **Informal Discussion of Microchemical Technic.**

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

DEUTSCHES REICH:

BERLIN:

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dozent Dr. E. SCHRÖER: *Mikromethoden der Chemie*, 1st. — *Übungen dazu*, 5st.

GRAZ:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl*. Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse*. 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Institut für biochemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: 1. *Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse*; 2. *Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden*.

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Prof. Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden*.

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum*. Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

WIEN:**Institut für medizinische Chemie der Universität.**

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Privatdozent Dr. L. FUCHS und Privatdozent Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):

- a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
- b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

ITALIEN:**BOLOGNA:****Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI.**

Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferienkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:**KRAKÓW (KRAKAU):****Jagellonische Universität.**

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:**BERN:****Medizinisch-chemisches Institut der Universität.**

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:**BRNO (BRÜNN):**

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.*
Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Institut für medizinische Chemie der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. F. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

Institut für analytische Chemie der Karls-Universität, Praha II, Preslova 1.

Privatdozent Dr. R. UZEL: *Mikrochemische Analyse*. 1. Sem.: *Qualitative Analyse*, 2st. — 2. Sem.: *Quantitative Analyse*, 2st.

NEUSEELAND:**DUNEDIN:**

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*

E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Society**. The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:**BUFFALO, NEW YORK.**

University of Buffalo, Department of Chemistry.

Elementary Microanalysis (qualitative and quantitative inorganic and organic microanalysis), C. MERRILL BROWN, 8 hours, 1 term, undergraduate, graduate and extension.

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ALBERTO F. THOMPSON, 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

HARTFORD, CONNECTICUT.

Trinity College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), E. R. ATKINSON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. MASON, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. NICHOLS, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW HAVEN, CONNECTICUT.

Yale University, Department of Geology:

Optical Properties of Crystals (chemical microscopy of organic and inorganic substances), Wm. E. HORD, 6 hours, 2 terms, for graduates in chemistry.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

College of Physicians and Surgeons; Department of Biological Chemistry.

Organic Microanalysis (elementary), O. WINTERSTEINER, hours arranged, 1 term, graduate and extension.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Departments of Chemistry.

University Heights and Washington Square College:

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Washington Square College:

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate.

Micro-Qualitative Analysis (semi-micro) CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

PITTSBURGH, PENNSYLVANIA.

University of Pittsburgh, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, K. S. PESH, 3 hours, 2 terms, daytime and Summer, seniors and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), C. J. ENGELDER, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, W. E. BALDWIN, 5 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate.

STATE COLLEGE, PENNSYLVANIA.**Pennsylvania State College, Department of Chemistry.**

Chemical Microscopy, MARY L. WILLARD, 7 hours, 1 term, seniors and graduates.

Advanced Chemical Microscopy (microscopy of alcaloids and qualitative inorganic microanalysis), MARY L. WILLARD, 7 hours, 1 term, seniors and graduates.

Introductory Textile Microscopy, MARY L. WILLARD, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, MARY L. WILLARD, 9 hours, 2 terms, graduate.

TROY, NEW YORK.**Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.**

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.**Waynesburg College, Department of Chemistry.**

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER, 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.**Wellesley College, Department of Chemistry.**

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

S O U T H A T L A N T I C :**AUBURN, ALABAMA.****Alabama Polytechnic Institute, Department of Chemistry.**

Chemical Microscopy (including microanalysis), HERMAN D. JONES, 5 hours, 2 terms, daytime, undergraduate.

BALTIMORE, MARYLAND.**Loyola College, Department of Chemistry.**

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

CHARLOTTESVILLE, VIRGINIA.**University of Virginia, Department of Chemistry.**

Quantitative Organic Microanalysis, LYNDON F. SMALL, 7 hours, 1 term, graduate.

COLLEGE PARK, MARYLAND.

University of Maryland, Department of Chemistry.

Organic Microanalysis (quantitative elementary), NATHAN S. DRAKE, graduates only.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, D. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:**AMES, IOWA.**

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

CHICAGO, ILLINOIS.

University of Chicago, Department of Chemistry:

Microchemical Organic Analysis, KURT EDER, 1 term, graduate.

Department of Geology:

Chemical Microscopy, Assistant Professor PETTIJOHN, 2 hours, 1½ term, evening course.

CLEVELAND, OHIO.

Western Reserve University, Department of Chemistry:

Advanced Chemical Microscopy (including qualitative microanalysis), H. S. BOOTH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MACNEVIN, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. CUTTER, 10 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ROBERT K. FOX, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ED. F. DEGERING, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. MIDDLETON and D. W. PEARCE, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, ED. F. DEGERING, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MADISON, WISCONSIN.

University of Wisconsin, Department of Chemistry:

Advanced Analytical Practice (spectroscopy, chemical microscopy, qualitative microanalysis) VILLIERS W. MELOCHE, hours arranged, one term, daytime and summer, graduates and seniors.

Department of Chemical Engineering:

Industrial Microscopy, OLAF HOUGEN, 9 hours, one term.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. SANDELL, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. LAUER, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

URBANA, ILLINOIS.

University of Illinois, Department of Chemistry.

Qualitative Microanalysis (inorganic), J. H. REEDY, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and graduate.

WESTERN:**BERKELEY, CALIFORNIA.**

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

BOULDER, COLORADO.

University of Colorado, Department of Chemistry:

Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate, graduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, A. RONZIO, 7 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

CORVALLIS, OREGON.

Oregon State Agricultural College, Department of Geology:

Methods for Determination of Materials (inorganic qualitative microanalysis), W. D. WILKINSON, 8 hours, 1 term, undergraduates and graduates in geology.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Trinity College, Hartford, Connecticut, or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

BÜCHERSCHAU.

Die Methode der Physik. Von Professor Dr. HUGO DINGLER. 422 S. Gr.-8°. Verlag von Ernst Reinhart, München. 1938. Preis geheftet RM 11.—, in Leinen gebunden RM 13.—.

Die großartigen experimentellen Ergebnisse der modernen Physik und Chemie haben oft weitgehende naturphilosophische Spekulationen und Hypothesen gebracht, über die eine ziemlich verbreitete populärwissenschaftliche Literatur existiert. Es seien hier nur schlagwortartig die Atomtheorie, Quantentheorie und Relativitätstheorie genannt, die als Ausgangspunkt für philosophische Überlegungen in erster Linie in Betracht kommen und um die oft ein heftiger Streit der Meinungen entstand. Das neueste Werk des bekannten Münchener Philosophen HUGO DINGLER, „Die Methode der Physik“, gibt nun für den Physiker und jeden physikalisch interessierten Chemiker eine grundlegende Darstellung der Methode der physikalischen Forschung, bzw. der exakten Naturforschung überhaupt. In systematischem Aufbau werden in den einleitenden Kapiteln zuerst das Wesen der Methodik und die logischen Grundbegriffe behandelt, einen Höhepunkt erreicht die Darstellung im dritten Kapitel, in welchem DINGLER eine axiomatische Aufstellung und Ableitung seines methodischen Systems gibt und einen Beweis seiner Vollständigkeit und Eindeutigkeit bringt. Von den nachfolgenden Abschnitten des Werkes, die für den Chemiker wichtig sind, ist der über Atomistik mit einer Erörterung über den Substanzbegriff und die Realität der Atome, der über die Materie und Elektrizität und besonders der über Chemie mit einer Besprechung der stöchiometrischen Gesetze zu nennen. Dabei fällt einem Chemiker in diesem Kapitel wohl sehr auf, daß die Erklärung der Schwere nach DINGLER nicht als Kraft, sondern als eine methodische Abhängigkeit von Bewegungen, zusammenhängt mit der Auffassung des LAVOISIER'schen Gesetzes von der Erhaltung des Gewichtes als einer eindeutigen Methode, um mit der Waage eine quantitative Chemie aufzubauen. Es handelt sich also bei dem Erhaltungsgesetz mehr um eine geistige Richtlinie als um ein Naturgesetz. Das Schlußkapitel bringt die Stellungnahme des Verfassers zur Relativitäts- und Quantentheorie, die deswegen bemerkenswert ist, weil er auf dem Boden der klassischen Geometrie und Physik steht und dabei zeigt, wie die scheinbaren Widersprüche gegen die klassische Theorie sich oft als zu weitgehende Folgerungen und Behauptungen aus einzelnen Meßergebnissen erweisen. Mag auch mancher philosophisch anders orientierte Leser nicht immer zustimmend zu den neuen Deutungen der strittigen Fragen stehen, eines wird er aber immer gelten lassen: der Verfasser hat als ehrlicher Fanatiker der Wahrheit und Wirklichkeit uns ein Fundament gegeben, das uns Ziele und Wege weist zum weiteren Fortschritt der Naturwissenschaften. Auch ein Chemiker wird aus diesem Buche viele neue erkenntnistheoretische Gedanken über die logischen Grundlagen seiner Wissenschaft empfangen.

W. REIF (Wien).

Grundriß der organischen Chemie. 15. Aufl., bearbeitet von Prof. CARL NAEGLI, Priv.-Doz. an der Universität Zürich. X, 297 S. 8°. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1938. Preis kartoniert RM 6.80.

Erfreulicherweise erscheint der bekannte und bewährte OPPENHEIMERS Grundriß der organischen Chemie in einer neuen und umgearbeiteten Auflage. Es ist nicht leicht, bei der organischen Chemie, die jetzt einen geradezu stürmischen Fortschritt aufweist und die neuerlich eine ähnliche Entwicklung in die Breite und Tiefe erlebt wie seinerzeit bei der Entdeckung der Teerfarben, in einem Grundriß alles Wesentliche zusammenzufassen. Verfasser hat es mit seltenem pädagogischen Geschick verstanden, auf dem Raum von 281 Druckseiten uns einen gründlichen Überblick über die organische Chemie zu geben. In den einleitenden Kapiteln wird kurz die Elementaranalyse und die Stereochemie dargestellt und zum erstenmal in einem organischen Chemiebuch weitgehend von der Elektronenformulierung der Valenz Gebrauch gemacht. Bisher standen dem Chemiker meist nur, für ihn schwierig zu lesende quantentheoretische Abhandlungen über die Valenz zur Verfügung, aus denen er sich erst ein Bild über die Valenzverhältnisse bei einzelnen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen mußte. Die alte Strichformulierung der Valenz war ja bei manchen organischen Verbindungen ein leeres Schema und es ist doppelt begrüßenswert, daß hier bewußt von der Vorstellung der Elektronenpaarbindung (Doppelpunktfornulierung) Gebrauch gemacht wird, einerseits um die physikalische Auffassung vom Wesen der Atombindung zu erklären und andererseits um zu zeigen, daß die moderne Elektronenformel oft besser die Reaktionsfähigkeit der organischen Moleküle darstellt als die klassische Strichformel. Im allgemeinen Teil des Grundrisses wird eine kurze Charakteristik der ketten- und ringförmigen Verbindungsklassen gegeben. Im speziellen Teil werden die einzelnen Verbindungsklassen in der herkömmlichen Weise behandelt und dabei die wichtigsten Vertreter und ihre technische und medizinische Anwendung genannt. Seite 200 und 201 bringt eine Tabelle über die Aufarbeitung des Steinkohlenteers. Das Schlußkapitel berichtet über die biologisch wichtigen Verbindungen der Eiweißstoffe, Fermente, Vitamine und Hormone. Die Neubearbeitung dieses Grundrisses ist für jeden, der die organische Chemie als Hauptwissenschaft oder Hilfswissenschaft seines Faches benötigt, eine moderne übersichtliche Darstellung, welche die neuesten Fortschritte berücksichtigt und zugleich eine preiswerte Ergänzung der bisher erschienenen größeren Lehrbücher der organischen Chemie.

W. REIF, Wien.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Hgb. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nr. 22. Kalium. Lieferung 4. (Gesenkter Auslandspreis RM 15,—.) System-Nr. 24. Rubidium. (Gesenkter Auslandspreis RM 31.50.) Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin 1937.

Die vorliegende 4. Lieferung des Bandes über Kalium umfaßt die Verbindungen des Kaliums mit Bor (Borane und Borate) und mit Kohlenstoff (Karbide, Karbonyle, Karbonate, Cyanid, Cyanat, Rhodanid, Formiat, Acetat). Eine sorgfältige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur bei jeder Verbindung zeichnet auch diese Lieferung wieder aus, ebenso sind die Zahlenwerte der

physikalisch-chemischen Eigenschaften angeführt. Besonders eingehend ist die technische Darstellung von Pottasche und Cyankalium behandelt.

In der Monographie über Rubidium ist der Artikel über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit beachtenswert, weiters das Referat über den Nachweis und die Bestimmung von Rubidium und Cäsium. Auch die mikrochemischen Fällungsreaktionen, die wohl in erster Linie bei diesen seltenen Metallen heranzuziehen sind, werden genauestens angeführt. Die Rubidiumverbindungen mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor, den Halogenen und den Elementen der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe beschließen den Band.

W. REIF, Wien.

Eine neue unsichtbare Strahlung. 2. Mitteilung. Von Dr. L. ZEHNDER, a. o. Professor für Physik an der Universität Basel. Als Manuskript gedruckt. 1937.

Verf. findet, daß bei folgenden Vorgängen eine „neue unsichtbare Strahlung“ entsteht: Beim Wachsen von Colibazillen oder Süßmostbakterien, aber auch beim Wachsen von Chlornatrium- oder Kalisalpeterkristallen, beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle, beim Mischen von Eisessig und Alkohol usw. Die Strahlung wird durch Ultrarapidplatten bei sehr langer Expositionszeit (5^h—6^h) nachgewiesen, ist also jedenfalls sehr schwach. Ein Cellophanband von 0,03 mm Dicke schwächt die Strahlung schon sehr merklich, sonst aber wird nicht einmal ein Versuch unternommen, etwas über das Durchdringungsvermögen, über die magnetische oder elektrische Ablenkbarkeit der Strahlung u. ähnl. zu erfahren. Zudem sind die Versuchsergebnisse recht unübersichtlich, zum Teil sich widersprechend, es ist gar nicht ausgeschlossen, daß alle beobachteten Plattenschwärzungen durch rein chemische Einwirkung zustande kommen; ebensogut könnte die beobachtete Strahlung von schon bekannten Strahlungsquellen (z. B. radioaktiver Verseuchung) herkommen.

Man wird also weitere und genauere Angaben, vor allem Messungen statt rein qualitativer Ergebnisse abwarten müssen, bevor man sich ein Bild von der beschriebenen unsichtbaren Strahlung machen kann.

E. NEUSSER, Wien.

Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker und Physiker von Dr. ALFONS KLEMENC, Professor an der Technischen Hochschule, Privatdozent an der Universität in Wien. Mit 80 Fig. im Text. X, 215 S. Gr.-8°. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig. 1938. Preis geheftet RM 14.80, gebunden RM 16.80.

Über Reindarstellung von Gasen liegt ein älteres monographisches Werk von L. MOSER (erschienen 1920) vor. In den letzten Jahren hat sich aber für die Reindarstellung und Handhabung von Gasen eine ganz neuartige Technik entwickelt, die insbesondere durch die Destillation im Hochvakuum und durch die Anwendung von Absorptionsmitteln (Holzkohle, Silikagel etc.) charakterisiert ist. Es ist also gar keine Frage, daß nach einem modernen Buch, das die neuesten Fortschritte berücksichtigt, ein dringendes Bedürfnis vorlag.

Dieses Bedürfnis befriedigt das eben erschienene Buch von KLEMENC in vollständigster Weise. Der Verfasser ist selbst wegen mannigfaltiger und wichtiger Beiträge zur Gasreindarstellung rühmlichst bekannt, er ist also in allen einschlägigen Fragen besonders kompetent. Trotz des mäßigen Umfanges des Werkes hat es der Verf. verstanden, unglaublich viel in präzisester Form zu bringen. Sehr zweckmäßig ist da die Einteilung in einen allgemeinen und einen besonderen Teil. Im ersteren findet man alles Apparaturtechnische übersichtlich zusammengestellt, aber auch über die Theorie der Destillation, über Reinheitsprüfung (besonders übersichtlich!) u. v. a. genügende Angaben. Im besonderen Teil sind auch solche Gase, deren Herstellung schwierig ist, ausführlich behandelt, nur bei solchen, deren Bearbeitung noch im Fluß ist (z. B. Fluoroxyde), sind die Angaben sehr knapp, dafür wird auf die ausführlich zitierte Originalliteratur verwiesen.

Daß sich ein so modernes und von berufener Hand geschriebenes Buch rasch durchsetzen und seine Vorgänger entbehrlich machen wird, ist vorausszusehen. Es gehört jedenfalls in jedes ernstlich arbeitende Laboratorium und es sind ihm bald weitere Auflagen zu wünschen.

E. NEUSSER, Wien.

Union internationale de chimie: Table internationale des isotopes stables. Deuxième rapport de la commission des atomes. — Paris, 1937.

Dieser „zweite Bericht der internationalen Atomkommission“ enthält, in drei Sprachen abgefaßt, eine Zusammenstellung der Veränderungen gegenüber früheren Tabellen, die zugehörigen Literaturangaben und ein Verzeichnis aller bisher gefundenen Isotopen mit Angabe der Häufigkeit in Prozenten. Unter den mannigfachen Erweiterungen und Veränderungen ist bemerkenswert, daß das Isotop ^3H nunmehr gestrichen wurde; denn die Versuche, dieses Isotop im Wasserstoff nachzuweisen, sind „in ihrer Deutung zweifelhaft geworden“, außerdem sind ganz neue massenspektrographische Befunde negativ ausgefallen.

E. NEUSSER, Wien.

Ausführung quantitativer Analysen. Von HEINRICH BILTZ und WILHELM BILTZ. 2. Aufl. 3.—4. Tausend. Mit 49 Figuren. XVI, 411 S. Gr.-8°. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 1937. Preis gebunden RM 19.—.

Das soeben in 2. Auflage erschienene Buch unterscheidet sich in seinem Wesen nicht von der 1. Auflage, wurde jedoch in zahlreichen Einzelheiten ergänzt. Getreu ihrem Vorsatze, es „einmal anders“ zu machen, stellen die Verfasser die wissenschaftliche und technische Wirklichkeit in den Vordergrund und beschränken den theoretischen Inhalt des Buches auf das Notwendigste. Dadurch ist es möglich geworden, auf einem Raume von nur 410 Seiten eine sehr sorgfältig zusammengestellte Auswahl quantitativer Arbeitsmethoden unterzubringen, welche die wichtigsten technischen Gebiete umfaßt und die in ihrer sehr ausführlichen Darstellung wiederum die bewährten analytischen und pädagogischen Erfahrungen der Verfasser erkennen läßt. Nach einer Einleitung, die auf knappstem Raume eine Fülle wertvoller praktischer Winke bringt, gehen die Verfasser nach kurzer Besprechung gewichts- und maßanalytischer Einzelbestimmungen auf die eingehende Beschreibung und Erläuterung bewähr-

ter Analysenmethoden nachstehender Stoffarten über: III. Kapitel, Carbonatische und sulfatische Mineralien und Präparate, IV. Kaliumrohsalze, Stickstoffverbindungen, Phosphate, V. Oxyde, VI. Legierungen, VII. Hüttenmännische Analyse von Eisensorten, Steinkohle und Koks, VIII. Sulfidische Erze und Hüttenprodukte, IX. Arsen, Antimon und zinnführende Erze und Hüttenprodukte, X. Silikatanalyse. Besondere Mühe haben die Verfasser darauf verwendet, den Studierenden zur Aufstellung von Arbeitsplänen anzuleiten und auf diese Weise die Erkenntnis des wahren Wesens analytischer Kunst und Meisterschaft zu wecken. Schon aus diesem Grunde allein ist dem ausgezeichneten Buche, welches als zuverlässiger Führer und Ratgeber für das Praktikum bestens empfohlen werden kann, weiteste Verbreitung zu wünschen.

H. FRITZ, Wien.

Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und phytochemischer Präparate. Von Prof. Dr. C. A. ROJAHN, Direktor des Institutes für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle. Deutscher Apothekerverlag Dr. Hans Höfel, Berlin. 1937. II. Band: Organisch-chemische Präparate. XIV, 230 S. 8°. Preis gebunden RM 8.60. — III. Band: Phytochemische Präparate. Präparate aus pflanzlichen und tierischen Naturstoffen. 149 S. 8°. Preis gebunden RM 6.80. (Band I—III zusammen bezogen RM 20.80, Bd. II—III zusammen bezogen RM 14.60).

Wie der bereits besprochene erste Band¹ sind auch die beiden vorliegenden Bände durch ihre vorbildliche Anlage und durch die sorgfältige Auswahl des Stoffes ausgezeichnet. In klarer und eingehender Form bringt der Verfasser im zweiten Band 236 Vorschriften zur Darstellung von Arzneistoffen, deren Zwischenprodukten und einer Anzahl organischer Reagenzien. Der dritte Band beinhaltet 120 Angaben zur Darstellung von Präparaten aus pflanzlichen und tierischen Naturstoffen, soweit diese entweder selbst Arzneistoffe sind oder zu diesen in Beziehung stehen. Durch diese Fülle des Gebotenen ist es dem angehenden Pharmazeuten, aber auch dem Apotheker in der Praxis ermöglicht, sich fast jeden Artikel, der im Apothekenbetrieb vorkommt, in kleinen Mengen selbst herzustellen, ausgenommen Spezialpräparate und einige Verbindungen, deren Herstellung mit einfacheren Behelfen nicht möglich ist. Die einzelnen Vorschriften wurden im Laboratorium des Verfassers erprobt und sind in der gleichen übersichtlichen Form gegliedert, welche schon im ersten Band und in den Veröffentlichungen des Verfassers in der deutschen Apothekerzeitung Anklang gefunden hat. Die Anordnung des Stoffes erfolgte im zweiten Teil in alphabetischer Reihenfolge, im dritten Teil nach Verbindungsklassen und natürlichen Gruppen. Zwei Tabellen, welche die organischen Präparate, nach Arbeitsmethoden und nach Verbindungsklassen geordnet, zusammenfassen, und die bereits bewährte Einteilung der Präparate nach Schwierigkeitsgraden ihrer Darstellung werden für den Unterricht von großem Nutzen sein.

Auch für diese beiden Bände wird dem Autor der wohlverdiente Dank sicher sein. Sie werden der studierenden Jugend gute Lehrmeister, dem Mann der Praxis wertvolle Berater sein.

¹ Mikrochemie 18, 328 (1935).

Als Abschluß des gesamten Werkes ist ein vierter Teil angekündigt, welcher eine eingehendere Behandlung der chemischen Grundlagen der Arzneimittelsynthese und pharmakologische Hinweise bringen wird.

O. WATZLAWEK, Wien.

Kennzeichen des Kalimangels. (Signes de manques de potasse. Potash Deficiency Symptomes.) Von Prof. Dr. agr. h. c. OSKAR ECKSTEIN, ALBERT BRUNO, Ing. agronome, J. W. TURENTINE, Ph. D. 2. Aufl. 41 Textabb., 55 Farbtafeln. XII, 235 S. Gr.-8°. Verlagsgesellschaft für Ackerbau m. b. H. Berlin 1937. Preis (Halbleder) RM 6.—.

In umfassender Weise werden im vorliegenden Buch die an den wichtigsten Kulturpflanzen auftretenden Kalimangelercheinungen behandelt. Der erste allgemeine Teil befaßt sich mit den allgemeinen Kennzeichen des Kalimangels und ist zunächst den äußerlichen Kennzeichen und den Veränderungen des inneren Aufbaues an Blatt, Wurzel, Blüte und Frucht und anschließend daran den sekundären Wirkungen gewidmet, die sich in einer Verminderung der Widerstandskraft der Pflanzen gegen Krankheiten, Schädlinge und Witterungseinflüsse äußern. Der zweite Teil umfaßt dann die Besprechung der Kalimangelercheinungen bei einzelnen Kulturpflanzen, wobei ganz hervorragende naturgetreue farbige Tafeln nach Farbphotographien oder farbigen Zeichnungen den Text in anschaulichster Weise unterstützen. Überhaupt ist die Ausstattung des Buches in jeder Beziehung erstklassig. Besonders bemerkt seien noch die zahlreichen Literaturhinweise, ferner der Umstand, daß der Text des Buches gleichzeitig in deutscher, englischer und französischer Sprache gehalten ist, wodurch dieses wertvolle Buch weitesten Kreisen zugänglich wird.

J. KISSER, Wien.

The Chemical Methods Committee. (American Society of Plant Physiologists.) First supplemental report. (Sonderabdruck aus: Plant Physiology, **10**, 1935.) Dr. W. E. TOTTINGHAM, Agricultural chemistry building, University of Wisconsin, Madison, U. S. A. Preis \$ 0.15.

Die erste Ergänzung zu dem seinerzeitigen Bericht über chemische Methoden bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen umfaßt folgende Punkte: In dem Abschnitt über chemische Analyse von Pflanzengewebe wird die Probeentnahme, Konservierung des Pflanzenmaterials, Gefrieren und Trocknen, ferner die Extraktion im allgemeinen und die Verhinderung von Schaum- und Emulsionsbildungen behandelt. Der Abschnitt über die Bestimmung von Kohlehydraten stellt eine Ergänzung und Erweiterung zum früheren Bericht dar und befaßt sich mit der Fällung störender Begleitstoffe durch Bleiazetat, der Entfernung des Blei, Zuckerbestimmung, Inversion, Trennung von Glukose und Fruktose, und ferner den Methoden für die Untersuchung von Dextrin, Stärke und Hemizellulosen. Ein dritter Abschnitt schließlich hat die Stickstoffbestimmung in relativ einfachen Verbindungen zum Gegenstand und behandelt die Bestimmung von Amino-, Ammoniak-, Amid- und Nitrat-Stickstoff.

J. KISSER, Wien.

Phytohormones. By F. W. WENT, Ph. D., Professor of Plant Physiology, California Institute of Technology, and KENNETH V. THIMANN, Ph. D., Assi-

stant Professor of Plant Physiology, Havard University. 62 Abb. VII, 294 S. 8°. The Macmillan Company, New York. 1938. (Aus: Experimental Biology Monographs.) Preis Ganzleinen \$ 4.—.

Trotz seiner Jugend hat das Problem der pflanzlichen Wuchsstoffe und Hormone, das immer mehr in den Mittelpunkt biologischer Forschung rückt, schon so viele und schöne Erfolge aufzuweisen, die nicht zuletzt darauf zurückzuführen sind, daß Hand in Hand mit der Bearbeitung der botanischen Seite des Problems die chemische einherging. Seine Bedeutung und vielseitige Auswirkung auf die verschiedensten physiologischen Fragen hat in wenigen Jahren zu einem überaus reichen Schrifttum geführt, welches im vorliegenden Buch durch WENT, einen Bahnbrecher auf dem Gebiete der Wuchsstoff-Forschung, und THIMANN eine zusammenfassende kritische Darstellung erfahren hat, die durch zahlreiche eigene, an anderer Stelle noch nicht veröffentlichte Beobachtungen und Untersuchungen ergänzt wurde. In klarer Sprache und Disposition entwickelt das Buch eine willkommene und erschöpfende Übersicht über unsere gegenwärtigen Kenntnisse der Phytohormone. In 14 Abschnitten werden die einzelnen Teilfragen behandelt, die historische Seite des Problems und die Entwicklung des pflanzlichen Hormonbegriffes, die Technik des Wuchsstoffnachweises, Bildung und Vorkommen des Auxins, die Beziehungen zwischen Auxin und Wachstum, Auxintransport und Polarität, Chemie des Auxins und der Heteroauxine sowie der Mechanismus ihrer Wirkung, Sproß- und Wurzelwachstum, Tropismen, Wurzelbildung, Hemmung der Knospenentfaltung, Zellteilung, Cambialwachstum und Kallusbildung u. a.

Gerade der Mikrochemiker, der ja gewohnt ist, mit kleinsten Substanzmengen zu arbeiten, wird bei der Lektüre dieses Buches nicht nur der oft notwendigen subtilen Technik bei der Durchführung mancher Versuche ein ganz besonderes Interesse entgegenbringen, sondern immer mehr auch gewahr werden, daß der äußerlich so träg erscheinende Pflanzenorganismus in vielen Fällen weit empfindlicher zu reagieren vermag, als selbst seine empfindlichsten Reaktionen.

J. KISSER, Wien.

Semi-Micro Qualitative Analysis. Von PAUL ARTHUR und OTTO M. SMITH. 10 Abb. und 15 Tabellen. XII, 198 S. 8°. Verlag McGraw-Hill Book Company, Inc., New York und London, 1938. Preis gebunden \$ 2.—.

Das Buch wurde in erster Linie für die Zwecke des Laboratoriumsunterrichtes in qualitativer Analyse am *Oklahoma Agricultural and Mechanical College* geschrieben. Es wird versucht, die Arbeit des Lehrpersonals dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, daß die Anleitungen zur Ausführung der Experimente in verständlicher und klarer Weise beschrieben werden. Auf möglichste Einfachheit der Versuchsanordnung ist ebenfalls besonderes Gewicht gelegt und nur jene Nachweise sind aufgenommen, die sich in den Händen von Studenten durchschnittlicher Befähigung bewährt haben.

Seiten 3 bis 14 sind der Beschreibung der Apparate und Arbeitsmethoden gewidmet, die der Aufarbeitung einer festen Probe von 50 mg Gewicht angepaßt sind. Die Trennungsarbeiten werden wesentlich in kurzen Proberöhren

von 10 mm Weite und 75 mm Länge ausgeführt. Das Abheben der Lösungen nach dem Abzentrifugieren der Niederschläge erfolgt mit Hilfe von Medizintropfern, die mit Kautschukkappen versehen sind. Neben den Mikrobechern werden auch konisch endende Zentrifugierröhrchen der üblichen Form und einem, den Bechern etwa gleichen Fassungsvermögen verwendet. Ein einfacher Schwefelwasserstoffapparat ist angegeben, den sich jeder Student mit Hilfe eines Pulverglases und einer Proberöhre selbst herstellen kann. Elektrisch angetriebene Zentrifugen werden gegenüber Handzentrifugen bevorzugt. Tüpfelreaktionen werden gegenüber Handzentrifugen bevorzugt. Tüpfelreaktionen werden auf Uhrgläsern, Tüpfelplatten und Objektträgern ausgeführt und dienen als Bestätigungsproben. Flüssige und feste Reagenzien sind in handlicher Weise in Holzblöcken angeordnet.

Der theoretische Teil (Seiten 15 bis 70) gibt eine kurze Darstellung der wichtigsten allgemeinen Prinzipien. Im praktischen Teil (Seiten 71 bis 157 und 163 bis 175) werden die Glieder jeder analytischen Gruppe zuerst besprochen, dann folgen Anleitungen zur Ausführung von Nachweisen für die Ionen, und schließlich die Anleitung zur Analyse der Gruppe. Die üblichen häufigeren Kationen und Anionen sind berücksichtigt und die Trennungen werden nach üblichen Methoden ausgeführt. Die Anleitungen sind gut durchgedacht und durchwegs mit Hinweisen auf besondere Vorsichtsmaßregeln versehen. Im Analysengang sind in der Regel für jedes Ion zwei Bestätigungsreaktionen vorgeschlagen, von denen die eine meist dem üblichen analytischen Gebrauch folgt, während die zweite eine typische Tüpfelprobe darstellt und meist ein organisches Reagens benutzt.

Der Band wird vervollständigt durch Beigabe einer Sammlung von Rechenaufgaben, einer Liste von Literaturhinweisen, einer Liste für Apparate und Reagenzien, ferner durch Anweisungen zum Herstellen von Versuchslösungen und Proben, sowie der üblichen Tabellen.

B. PICHLER, New York.

Organic Quantitative Microanalysis. JOSEPH B. NIEDERL, Associate Professor of Chemistry, and VICTOR NIEDERL, Teaching Fellow, both at New York University, Washington Square College. XVI, 271 pp. 8°. John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1938. Price \$ 3.—.

"One of the noteworthy advances in chemistry has been the introduction of methods and technics permitting chemical operations with smaller amounts of substances than commonly used, a fact well recognized in chemical research, both inorganic and organic." PREGL's valuable contribution, *Quantitative Organic Microanalysis*, paved the way by presenting basic procedures for the quantitative estimation of the elements and groups most commonly analyzed for inorganic compounds. "From pedagogic considerations and from the standpoint of the practical research chemist, however, it appeared desirable to introduce certain changes, so that chemistry students without previous training in microchemical technic, as well as chemical laboratory technicians, could follow the procedures... This book is primarily a laboratory manual for teaching and practicing the methods of quantitative organic microanalysis of pure organic compounds under ordinary laboratory conditions, and is intended

principally for colleges giving a course in this subject and for organic chemical research laboratories, either industrial or academic."

A brief historical introduction is followed by a rather thorough consideration of the microchemical balance, weighing on a microchemical balance, miscellaneous weighing equipment, miscellaneous laboratory utensils, and the preparation and weighing of a sample for analysis. Then detailed elementary analyses are given in order for the determination of metals and residues, the neutralization equivalent, aminoid nitrogen (volumetrically and gasometrically), carbon and hydrogen, halogen (gravimetrically and volumetrically), sulfur, phosphorus (gravimetrically and volumetrically), and arsenic (gravimetrically and volumetrically). This is followed by four methods for the determination of the molecular weight of compounds, namely, the ebullioscopic, the cryoscopic, the vaporimetric, and the osmotic methods. The division on structure analysis gives well developed procedures for the determination of alkoxy, alkimide, acetyl, and active hydrogen groups. The appendix contains material on the teaching of quantitative elementary organic microanalysis, the installation of a laboratory for quantitative elementary organic microanalysis, the microchemical literature, calculations, a nitrogen correction table, log tables, an author index, and a subject index.

The apparatus and "set-ups" are amply illustrated by the use of fifty-two figures, and a good bibliography adds to the utility of the book.

Although time must be the ultimate judge of the value of a work of this type, it is the reviewer's firm conviction that this book is an answer to a very definite need and that it will be welcomed by all of the workers in the field of micro-analytical methods.

ED. F. DEGERING, Lafayette (Indiana).

VARIA.

Le Professeur C. Șumuleanu (1869—1937). C'est le 15 Décembre que le professeur ȘUMULEANU, un des plus éminents représentants de la science roumaine, a quitté cette terre où il a tant et si bien travaillé.

Né à Iassy, le 4 Novembre 1869, il suivit les cours du Lycée National de cette localité. Bachelier en 1888, il est entré à l'Université de sa ville natale où, 5 ans après, il prit la Licence de Chimie. Il était encore étudiant, quand en 1891 il fut nommé assistant du regretté Prof. PETRU PONI. Après avoir été pendant 2 ans Chef du Laboratoire Communal de Chimie de Iassy, il part pour Berlin, où, après de brillantes études au Laboratoire du célèbre EMILE FISCHER, il prend, en 1901, le Doctorat en Chimie. La même année, il devient Directeur de l'Institut de Chimie de Iassy, attaché au Ministère de la Santé, étant 1907 Professeur Agrégé de Chimie Médicale et Biologique à la Faculté de Médecine de Iassy.

En 1913 il fut nommé Professeur titulaire à la même institution qu'il a illustré jusqu'en ses derniers moments.

Il a déployé une grande activité comme membre de l'Association des Médecins et Naturalistes de Iassy, membre de la Société de Chimie de Roumanie, membre d'honneur de la Société de Hidrologie de Roumanie, membre du Conseil Supérieur Sanitaire, membre dans la Commission Technique Permanent pour la Répression des Fraudes en Viticulture, membre du Conseil National du vin de Roumanie, où sa parole nette et ferme était décisive dans les débats et les dispositions prises en conseil.

Ayant dévoué corps et âme à la science, le Professeur ȘUMULEANU a su s'entourer de collaborateurs assidus, créant ainsi une vraie école de recherches scientifiques dont le renom a dépassé les frontières du pays. Les nombreuses et minutieuses recherches dans le domaine de la Chimie Alimentaire ont atteint le plus haut point avec l'élaboration des microméthodes pour l'analyse des vins, qui ont reçu le prix de „L'Office International du vin de Paris“, et le prix de „L'Académie Roumaine“.

Le vide laissé par la disparition si prématurée et inattendue du Prof. ȘUMULEANU, sera difficilement comblé. Pour nous, ses élèves et collaborateurs, l'exemple de la fermeté de caractère et de la bonté d'âme qui caractérisaient le Prof. ȘUMULEANU, resteront un guide dans la vie et un exemple que nous n'oublierons jamais.

Dr. Ing. GH. GHIMICESCU,
Chimist-Șef al Laboratorului de Igienă
din Oradea, Roumanie.

Dr. R. Criegee, Marburg, nb. a. o. Professor, wurde unter Ernennung zum a. o. Professor der Lehrstuhl für organische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe übertragen.

Prof. Hans v. Euler-Chelpin, Stockholm, beging am 15. Februar seinen 65. Geburtstag.

Dr. Christoph Grundmann wurde die Dozentur für das Fach organische Chemie an der Universität Heidelberg erteilt.

Doz. Dr. habil. H. Helberger, München, erhielt in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn einen Lehrauftrag für chemische Technologie.

Prof. Dr. O. Hönigsmid, Leiter des Chemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften in München, feierte am 13. März 1938 seinen 60. Geburtstag.

Dr. F. Junker, Direktor des Staatlichen Chemischen Untersuchungsamtes Stettin, ist am 14. Februar in Berlin gestorben.

Dr. phil. habil. W. Koschura, Tübingen, wurde eine Dozentur für physiologische Chemie an der dortigen Universität übertragen.

Prof. Dr. R. Kuhn, Leiter der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung in Heidelberg, wurde zum Direktor des Gesamtinstitutes berufen.

Priv.-Doz. Dr. W. Machu erhielt die Lehrbefugnis über das Fachgebiet „Chemische Technologie anorganischer Stoffe mit besonderer Berücksichtigung des Oberflächenschutzes“ an der Technischen Hochschule in Wien.

Dr. Karl Merck, Darmstadt, der Vorsitzende des Vereins Deutscher Chemiker, wurde mit der Leitung der Fachgruppe Chemie im NS-Bund Deutscher Technik betraut.

Dr. P. Neber, nb. a. o. Professor, wurde zum a. o. Professor für organische Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen ernannt.

Prof. Wolfig. Ostwald, o. Prof. der Kolloidchemie an der Universität Leipzig, wurde von mehreren amerikanischen Hochschulen zu Vorträgen über sein Spezialgebiet aufgefordert. Prof. OSTWALD wird u. a. den Eröffnungsvortrag bei der XV. Versammlung der amerikanischen Kolloidchemiker in Boston halten.

Prof. Dr. C. A. Rojahn, Leiter des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie an der Universität Halle, zuletzt Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Breslau, ist am 17. März 1938 im Alter von 48 Jahren in Halle gestorben.

Prof. Dr. R. Wasicky, Wien, wurde die englische HANBURY-Medaille verliehen.

Dr. phil. habil. L. Wolf erhielt in der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig die Dozentur für das Fach Chemie.

Doz. Dr. K. Zeile, Göttingen, wurde der Lehrstuhl für organische Chemie und organische Technologie in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen unter Ehrennennung zum a. o. Professor übertragen. Gleichzeitig wurde er zum Abteilungsleiter für organische Chemie und organische Technologie am Chemischen Institut ernannt.

Dr. K. Ziegler, nb. a. o. Professor, wurde der Lehrstuhl für Chemie in der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle unter Ernennung zum ordentlichen Professor übertragen.

Der Tätigkeitsbericht 1937 der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen ist soeben erschienen (10 Seiten Format DIN A 4) und steht kostenlos gegen Einsendung des Versandportos in Höhe von RM 0,25 (Ausland ein internationaler Antwortschein) bei der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Berlin W 35, Potsdamerstr. 111, zur Verfügung.

„Die Korrosion durch Gase in der chemischen Technik und ihre Verhütung“ ist das Verhandlungsthema der Gemeinschaftstagung der Gesellschaft für Korrosionsforschung und Werkstoffschutz im VDCh und der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., die anlässlich der Reichsarbeitstagung der deutschen Chemiker (vom 7. bis 11. Juni 1938) am 9. Juni 1938 in Bayreuth stattfindet. Ausführliche Tagungsfolge wird noch bekanntgegeben. Weitere Auskünfte über die Tagung erteilt die DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Berlin W 35, Potsdamerstr. 111.

Österreichfahrt der Deutschen Technik. Elf Tage waren die Männer der Deutschen Technik mit zwei Sonderzügen der Deutschen Reichsbahn durch ganz Österreich unterwegs. Mit ihrer rollenden Leistungs- und Werkstoffschau aus dem fünfjährigen Aufbauwerk des Führers und aus dem Vierjahresplan brachten sie die deutsche Technik ins Volk. Wo immer sie mit ihren Ausstellungswagen haltmachten, schufen sie wahre Volksfeste am Schienenstrang. Als Ergebnis konnte gemeldet werden: „2200 Bahnkilometer zurückgelegt, 20 Ausstellungs-orte mit 28 Kundgebungen und 135 000 Ausstellungsbesuchern, 66 Tonfilmvorführungen mit 75 000 Besuchern, 15 t Propagandamaterial, weitere 97 000 Ankündigungs- und Handzettel sowie 65 000 Führerbilder verteilt.“

Alte Folge der Zeitschrift MIKROCHEMIE. Wegen der Gründertätigkeit der *Alten Folge* der Zeitschrift MIKROCHEMIE und der einmalig gebrachten Anführung von Gründern bestanden zwischen Herrn Prof. Dr. ROBERT STREBINGER und dem Verlag EMIL HAIM & Co. Meinungsverschiedenheiten. Um diese aus der Welt zu schaffen, gibt der Verlag EMIL HAIM & Co. folgende Erklärung ab: „Professor Dr. ROBERT STREBINGER ist der alleinige wissenschaftliche

Gründer der Zeitschrift MIKROCHEMIE und wurden von Ing. HELLMANN die zu dieser Gründung nötigen Geldmittel zur Verfügung gestellt. Der Verlag EMIL HAIM & Co. verpflichtet sich daher, den beanständeten Gründertitel „Begründet von EMICH, PREGL und STREBINGER“ in Zukunft ein für alle Mal zu unterlassen, wie dies bereits im Zuge des Prozesses erklärt wurde.“

Die ACHEMA IX — Ausstellung für chemisches Apparatewesen wird 1940 in Frankfurt a. M. im Juni, anlässlich des Reichstreffens Deutscher Chemiker, durchgeführt werden. Der II. Internationale Chemie-Ingenieur-Kongreß, der erstmalig im Jahre 1936 in London abgehalten wurde, wird 1940 auf Anregung und Einladung der DECHEMA in Deutschland als Teiltagung der Weltkraftkonferenz im Zusammenhang mit der ACHEMA IX abgehalten werden. Etwa um die gleiche Zeit finden in Deutschland auch der Internationale Kongreß für Materialprüfungen, der Welterdöl-Kongreß und der Internationale Gas-Kongreß statt.
